

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 057 838**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
27.03.85

⑦ Anmeldenummer: 82100429.8

⑧ Anmeldetag: 22.01.82

⑤ Int. Cl.: C 08 L 75/04, C 08 G 18/08,
C 08 G 18/48, C 08 J 3/02,
A 61 G 7/04, B 68 G 11/04

⑤4 Gel-Polster, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

③0 Priorität: 03.02.81 DE 3103564

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.08.82 Patentblatt 82/33

④5 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.03.85 Patentblatt 85/13

④4 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 347 299
DE - C - 1 168 075

⑦3 Patentinhaber: BAYER AG, Konzernverwaltung RP
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

⑦2 Erfinder: Burgdörfer, Hans-Herbert, Dr., Goffneweg 49,
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: Schäpel, Dietmar, Dr., Johannerstrasse 15,
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: Schneider, Gottfried, Dr., Paul-Klee-Strasse 62,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder: von Bonin, Wulf, Dr., Mendelssohn Strasse 30,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder: von Glzycki, Ulrich, Dr., Wiembachallee 24,
D-5090 Leverkusen 3 (DE)

EP 0 057 838 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Gel-Polster zur Vermeidung
ren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Matratzen, Matratzen-
Auflagen für Automobilsitze.

Gel-Polster zur Vermeidung von Dekubitus sind an sich bekannt.
5 amerikanische Patentschrift 3 737 930 ein Polster mit einem flexiblen
PVC-Gel beschrieben. PVC-Gele mit ausreichenden Reißfestigkeiten
nismäßig hohen Härten einstellen. Der Auflagedruck bei daraufliegenden
läßt sich daher nur ungenügend verteilen. Dekubitus wird auf diese Weise
10 den. Nachteilig bei derartigen Gelen ist außerdem der hohe Gehalt an Weich-
Oberfläche des Gels migrieren können und auf diese Weise von den daraufliegenden
Personen aufgenommen werden können. In ähnlicher Weise können Restmonomere des
denen bekannt ist, daß sie toxikologisch nicht unbedenklich sind, freigesetzt werden.

In der britischen Patentschrift 1 541 071 werden ebenfalls Polster zur Vermeidung von Dekub.
beschrieben. Diese Polster enthalten ein thixotropes Gel aus wäßrigen Lösungen von 3%—7% Magne-
15 siumsilikat. Diese Gele sind allerdings so wenig dimensionsstabil, daß sie nur innerhalb eines festen
Rahmens angewendet werden können. Solche Rahmen verursachen häufig ihrerseits wiederum
Druckstellen, wodurch hier erneut die Gefahr von Dekubitus gegeben ist.

Die US-Patentschrift 3 663 973 beschreibt ein Polster aus Polyorganosiloxan-Gel zur Verhütung von
Drucknekrosen bei Säugetieren. Die verwendeten Polyorganosiloxane sind jedoch verhältnismäßig
20 teure Materialien; es ist daher nur mit erheblichem Kostenaufwand möglich, Antidekubitus-Polster auf
dieser Basis herzustellen.

In der deutschen Auslegeschrift 2 347 299 wird die Verwendung von wasser- und/oder alkoholhalti-
gen Polyurethanharbstoff-Gelen als Polster Elemente oder stoßabwehrende Teile beschrieben. Die
25 dort beschriebenen und beanspruchten Gele enthalten jedoch beträchtliche Mengen an Wasser
und/oder niedermolekularen Alkoholen. Diese Substanzen sind verhältnismäßig leicht flüchtig, was
bei längerer Lagerung zum Austrocknen und Verhärten dieser Gele führt. Dieser Effekt tritt auch auf,
wenn man die Gele mit einer elastischen Folie umhüllt, da die Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit
der bekannten elastischen Folien nicht ausreicht, um den beschriebenen Effekt, Abgabe der flüchtigen
30 Komponenten, vollkommen verhindern zu können. Die in der deutschen Auslegeschrift 2 347 299
beschriebenen Gele haben daher als Polster Elemente nur begrenzte Lagerfähigkeit.

Ein ähnliches Verfahren zur Herstellung von Polstermaterialien wird in der japanischen Patentan-
meldung 55-3404 beschrieben. Die Herstellung der Polstermaterialien erfolgt auch hier durch Umset-
zung eines NCO-Präpolymers mit einem stöchiometrischen Überschuß an Wasser. Die nach dieser
35 Lehre hergestellten Polstermaterialien geben aber ebenfalls relativ rasch wieder Wasser ab, wodurch
sie austrocknen und ihre Ausgangseigenschaften verlieren. Dieser Prozeß läßt sich ebenfalls durch
einen Folienüberzug nicht vollständig verhindern, weshalb auch diese Polstermaterialien nur eine
begrenzte Lebensdauer haben. Nachteilig an diesen Materialien ist außerdem ihre durch den Wasser-
anteil bedingte hohe spezifische Wärme. Da die Körperwärme von Patienten beim Kontakt mit diesen
40 Materialien sehr rasch abgeführt wird, erzeugen sie bei der Verwendung als Polstermaterialien ein
unangenehmes und medizinisch unerwünschtes Kältegefühl.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Gel-Polster zur Vermeidung von Dekubitus ist, daß die dort
verwendeten Gele in ihren Eigenschaften wenig variierbar sind. Es ist deshalb schwierig, ihr Eigen-
45 schaftsbild an den jeweilig erforderlichen Anwendungszweck optimal anzupassen.

Es wurde nun gefunden, daß man Gel-Polster zur Vermeidung von Dekubitus, die die erwähnten
50 Nachteile nicht aufweisen, weich und trotzdem elastisch sind und deren mechanische Eigenschaften
in weiten Grenzen variierbar sind, herstellen kann, wenn man Polyurethan-Gele auf Basis von Polyolen
des Molekulargewichtsbereiches 1000—12 000 und Polyisocyanaten mit einer flexiblen, elastischen
Umhüllung versieht. Der Ausdruck Gel soll dabei mehr die physikalische Beschaffenheit des gelee-
oder gallertartigen Endproduktes beschreiben, als den exakten polymerphysikalischen Aufbau ent-
sprechend den heutigen Ansichten der Kolloidchemie über diesen Zustand wiedergeben. Dabei soll
55 aber nicht ausgeschlossen werden, daß die neuartigen Gele in manchen Fällen den gleichen homoge-
nen Aufbau besitzen, wie man ihn heute den Gelen allgemein zuschreibt, d. h., daß durch zusätzliche
oder überschüssige Polyole des Molekulargewichtsbereiches 1000—12 000 gequollene, mehr oder
weniger stark verzweigte Polymernetzwerke aus Polyurethan vorliegen.

Als Polyurethan-Gele auf Basis von Polyolen des Molekulargewichtsbereiches 1000—12 000 und
60 Polyisocyanaten im Sinne der vorliegenden Erfindung werden solche Materialien gelartiger Konsistenz
bezeichnet, die ein oder mehrere Polyole des Molekulargewichtsbereiches 1000—12 000 als kohären-
tes Dispersionsmittel enthalten, in dem ein polymeres, über Urethanbindungen kovalent verknüpft
Netzwerk dispergiert ist, das ebenfalls Kohärenz zeigt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach Gel-Polster zur Vermeidung von Dekubitus,
die als Matratzen, Matratzeinlagen, Rollstuhlkissen, Automobilsitze und für Polstermöbel verwendet
werden können, bestehend aus einem Gel, das mit einer flexiblen, elastischen Umhüllung versehen ist,
dadurch gekennzeichnet, daß das Gel aus

- (1) 15—62 Gew.-%, bevorzugt 20—57 Gew.-%, besonders bevorzugt 25—47 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), einer hochmolekularen Matrix und
- (2) 85—38 Gew.-%, bevorzugt 80—43 Gew.-%, besonders bevorzugt 75—53 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), eines in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen flüssigen Dispersionsmittels sowie gegebenenfalls
- (3) 0—100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), an Füll- und/oder Zusatzstoffen, aufgebaut ist, wobei
 - a) die hochmolekulare Matrix ein kovalent vernetztes Polyurethan und
 - b) das flüssige Dispersionsmittel eine oder mehrere Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000, vorzugsweise zwischen 1700 und 6000, und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 28 und 84, besonders bevorzugt zwischen 30 und 56 ist, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen keine Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000, enthält,

wobei das Produkt der Funktionalitäten der polyurethanbildenden Komponenten mindestens 52 beträgt und die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 60 liegt.

Wie gefunden wurde, entstehen nur dann erfindungsgemäß brauchbare, elastische Gele, die aus einer kovalent vernetzten Polyurethanmatrix und einem darin fest (d. h. ohne die Gefahr eines störenden Ausschwitzens) gebundenen Polyol aufgebaut sind, wenn die miteinander reagierenden Isocyanat- bzw. Polyolkomponenten eine gewisse Mindestfunktionalität aufweisen und wenn das Polyol im wesentlichen frei von Anteilen mit einer OH-Zahl von mehr als 112 bzw. einem Molekulargewicht unterhalb von 1000 ist.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Gele können, wie schon erwähnt, überraschenderweise durch direkte Umsetzung von Polyisocyanaten mit den genannten höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen in einem Isocyanatkennzahlbereich von ca. 15 bis 60, vorzugsweise 20 bis 55, besonders bevorzugt 25 bis 45, hergestellt werden, sofern die polyurethanbildenden Komponenten (Isocyanat und Hydroxylverbindung) zusammen polyfunktionsell sind. Anderenfalls entstehen keine Gele, sondern die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten flüssigen OH-Präpolymere.

Im allgemeinen müssen die polyurethanbildenden Komponenten um so höherfunktionell sein, je niedriger die Isocyanatkennzahl liegt, wobei es überraschenderweise im wesentlichen gleichgültig ist, ob das eingesetzte Polyol primäre oder sekundäre OH-Gruppen aufweist. Im Falle der Verwendung von Gemischen von Polyolen mit primären und sekundären OH-Gruppen ist zu beachten, daß die primären Polyhydroxylverbindungen bevorzugt mit der Isocyanatkomponente reagieren, so daß unter »Funktionalität der Polyolkomponente« dann im wesentlichen die OH-Funktionalität des primären Polyols zu verstehen ist. Zur Berechnung der Isocyanatkennzahl soll im Sinne der vorliegenden Erfindung jedoch jeweils die Gesamtmenge der Polyolkomponente herangezogen werden.

Bei der Herstellung der Polyurethanmatrix soll das Produkt aus Isocyanat-Funktionalität und wie oben beschrieben zu berechnender Polyol-Funktionalität mindestens 5,2, vorzugsweise mindestens 6,2, insbesondere mindestens 8, besonders bevorzugt mindestens 10, betragen.

Der genannte Minimalwert von 5,2 wird im erfindungsgemäß obersten Kennzahlbereich (ca. 60) erreicht, wenn man als Polyolkomponente ein Gemisch aus etwa äquivalenten Mengen an primärer und sekundärer Hydroxylverbindung einsetzt, so daß der Anteil an Polyolkomponente mit primären OH-Gruppen praktisch quantitativ abreagiert. Im Falle einer Isocyanatkennzahl von 50 und rein primärer oder sekundärer Polyolkomponente sollte das Produkt der Funktionalitäten mindestens 6,2, vorzugsweise 8, betragen; im Falle einer Isocyanatkennzahl von 30 und rein primärer oder sekundärer Polyolkomponente mindestens 9, vorzugsweise mindestens 10. Näheres ist in dieser Hinsicht den Ausführungsbeispielen zu entnehmen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Gel-Polstern, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Mischung aus

- a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,
- b) einer oder mehrerer Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000, vorzugsweise zwischen 1700 und 6000, und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 28 und 84, besonders bevorzugt zwischen 30 und 56,
- c) gegebenenfalls Katalysatoren für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie
- d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen,

wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000, die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 60 liegt und das Produkt der Funktionalitäten der polyurethanbildenden Komponenten mindestens 5,2, vorzugsweise mindestens 6,2, insbesondere mindestens 8, besonders bevorzugt mindestens 10, beträgt, gelieren läßt und das Gel in an sich bekannter Weise mit einer flexiblen, elastischen Umhüllung versieht.

Es ist besonders überraschend, daß die erfindungsgemäßen Gele außerordentlich stabil sind. Auch nach längerer Lagerung tritt keine wesentliche Phasentrennung ein. Das Dispersionsmittel Polyol ist

also sehr fest im Gel gebunden. Durch geeignete Auswahl der Mischungspartner können Gele erhalten werden, bei denen eine Abgabe des Dispersionsmittels auch bei Temperaturen von 50—100°C nicht erfolgt. Infolge der Unlöslichkeit in DMF kann man davon ausgehen, daß die Polymerketten in den erfindungsgemäßen Gelen mindestens teilweise kovalent vernetzt sind, während der restliche Teil der Polymerketten über Nebenvalenzkräfte und mechanische Verschlaufungen gebunden ist.

Das bzw. die Polyole erfüllen, wie erläutert, neben ihrer Funktion als Aufbaukomponente für die Polyurethanmatrix zusätzlich noch die Rolle des Dispersionsmittels. Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden höhermolekularen Polyolen handelt es sich vorzugsweise um die in der Polyurethanchemie an sich bekannten, bei Raumtemperatur flüssigen Polyhydroxy-polyester, -polyether, -polythioether, -polyacetale, -polycarbonate oder -polyesteramide des oben angegebenen Molekulargewichtsbereiches.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z. B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäure können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele für solche Carbonsäuren und deren Derivate seien genannt:

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren, wie Ölsäure; Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethylethanol, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Formit, Methylglykosid, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und höhere Polyethylenglykole, Dipropylenglykol und höhere Polypropylenglykole sowie Dibutylenglykol und höhere Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z. B. ϵ -Caprolacton, oder aus Hydroxycarbonsäuren, z. B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyether sind solche der an sich bekannten Art und werden z. B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren wie BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Ethylenoxid und Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, Glycerin, Sorbit, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Ethanolamin oder Ethylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyether, wie sie z. B. in den DE-Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, sowie auf Formit oder Formose gestartete Polyether (DE-Offenlegungsschriften 2 639 083 bzw. 2 737 951), kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyether bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyether) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene sind erfindungsgemäß geeignet.

Unter den Polythioethern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten z. B. um Polythiomischether, Polythioetherester oder Polythioetheresteramide.

Als Polyacetale kommen z. B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dioxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale wie z. B. Trioxan (DE-Offenlegungsschrift 1 694 128) lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z. B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können (DE-Auslegeschriften 1 694 080, 1 915 908 und 2 221 751; DE-Offenlegungsschrift 2 605 024).

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z. B. die aus mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und deren Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl, sind verwandbar.

Erfindungsgemäß können gegebenenfalls auch Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige Polyhydroxylverbindungen werden z. B. erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen (z. B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z. B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in situ in den obengenannten, Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen läßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in den DE-Auslegeschriften 1 168 075 und 1 260 142 sowie den DE-Offenlegungsschriften 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833, 2 550 862, 2 633 293 und 2 639 254 beschrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-Patentschrift 3 869 413 bzw. DE-Offenlegungsschrift 2 550 860 eine fertige wäßrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung zu vermischen und anschließend aus dem Gemisch das Wasser zu entfernen.

Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyhydroxylverbindungen, wie sie z. B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern (US-Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695; DE-Auslegeschrift 1 152 536) oder Polycarbonatpolyolen (DE-Patentschrift 1 769 795; US-Patentschrift 3 637 909) erhalten werden, sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Bei Verwendung von Polyetherpolyolen, welche gemäß den DE-Offenlegungsschriften 2 442 101, 2 644 922 und 2 646 141 durch Pfropfpolymerisation mit Vinylphosphonsäureestern sowie gegebenenfalls (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid oder OH-funktionellen (Meth)acrylsäureestern modifiziert wurden, erhält man Gele von besonderer Flammwidrigkeit.

Vertreter der genannten, erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z. B. in High Polymers, Vol. XVI, »Polyurethanes, Chemistry and Technology«, verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32–42 und Seiten 44–54, und Band II, 1964, Seiten 5–6 und 198–199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z. B. auf den Seiten 45–71, beschrieben. Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen, z. B. Mischungen von Polyethern und Polyestern, eingesetzt werden.

Bevorzugt werden erfindungsgemäß die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polyhydroxypolyether der genannten Art mit 2 bis 4, besonders bevorzugt 3 Hydroxylgruppen pro Molekül als höhermolekulares Polyol eingesetzt. Besonders bevorzugt sind dabei, gegebenenfalls als Abmischkomponente mit anderen Polyethern, solche, die zumindest endständig Ethylenoxideinheiten und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Der Anteil an Ethylenoxidsequenzen im Polyether beträgt dabei vorzugsweise mindestens 15 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-%.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Gele werden ferner aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate eingesetzt, wie sie z. B. von W. Siefken in Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel



in der

m = 2–4, vorzugsweise 2, und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2–18, vorzugsweise 6–10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4–15, vorzugsweise 5–10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6–15, vorzugsweise 6–13 C-Atomen, oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8–15, vorzugsweise 8–13 C-Atomen,

bedeuten, z. B. Ethylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DE-Auslegeschrift 1 202 785, US-Patentschrift 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluyldiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenyldiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat.

Ferner kommen beispielsweise erfindungsgemäß in Frage:

Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und z. B. in den GB-Patentschriften 874 430 und 848 671 beschrieben werden, m- und p-Isocyanatophenylsulfonfylisocyanate gemäß der US-Patentschrift 3 277 138, beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der DE-Patentschrift 1 092 007 (US-Patentschrift 3 152 162) sowie in den DE-Offenlegungsschriften 2 504 400, 2 537 685 und 2 552 350 beschrieben werden, Norbornan-Diisocyanate gemäß US-Patentschrift 3 492 330, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der GB-Patentschrift 994 890, der BE-Patentschrift 761 626 und der NL-Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der US-Patent-

schrift 3 001 973, in den DE-Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den DE-Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der BE-Patentschrift 752 261 oder in den US-Patentschriften 3 394 164 und 3 644 457 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der DE-Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in den US-Patentschriften 3 124 605, 3 201 372 und 3 124 605 sowie in der GB-Patentschrift 889 050 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z. B. in der US-Patentschrift 3 654 106 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in den GB-Patentschriften 965 474 und 1 072 956, in der US-Patentschrift 3 567 763 und in der DE-Patentschrift 1 231 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der DE-Patentschrift 1 072 385 und polymere Fettsäureester enthaltende Polyisocyanate gemäß der US-Patentschrift 3 455 883.

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Bevorzugte Isocyanate sind z. B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanatgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate.

Besonders bevorzugte Polyisocyanate sind z. B. biuretisiertes oder trimerisiertes 1,6-Hexamethylen-diisocyanat sowie NCO-Gruppen-haltige Anlagerungsprodukte an kurz- oder langkettige Polyole sowie Mischungen dieser Isocyanate.

Der Gehalt an Di- und/oder Polyisocyanaten in den erfindungsgemäßen gelbildenden Mischungen beträgt 1–20 Gew.-%, vorzugsweise 2–15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Die an sich langsam ablaufende Gelbildungsreaktion kann durch Zusatz von Katalysatoren beschleunigt werden. Dabei können die an sich bekannten, die Reaktion zwischen Hydroxyl- und Isocyanatgruppen beschleunigenden Katalysatoren verwendet werden, z. B. tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N-Cococmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethyl-piperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipat, N,N-Dimethylbenzylamin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl- β -phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol. Als Katalysatoren kommen auch an sich bekannte Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin, und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketonen, wie Aceton, Methylethylketon oder Cyclohexanon, und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenol oder Bisphenol, in Frage.

Als Katalysatoren kommen ferner Silamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen, wie sie z. B. in der deutschen Patentschrift 1 229 290 (entsprechend der amerikanischen Patentschrift 3 620 984) beschrieben ist, in Frage, z. B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethyl-aminomethyl-tetramethyl-disiloxan.

Als Katalysatoren kommen auch stickstoffhaltige Basen wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid, Alkaliphenolate wie Natriumphenolat oder Alkalialkoholate wie Natriummethylat in Betracht. Auch Hexahydrotriazine können als Katalysatoren eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren verwendet werden. Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Zinn(IV)-Verbindungen, z. B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinncchlorid, Dibutylzinncacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat oder Dioctylzinncacetat in Betracht. Selbstverständlich können alle obengenannten Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden.

Weitere Vertreter von erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 96–102 beschrieben.

Die Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels, eingesetzt.

Als in den erfindungsgemäßen Gelen gegebenenfalls enthaltene Füll- und Zusatzstoffe sind die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Stoffe zu verstehen, wie z. B. Füllstoffe und Kurzfasern auf organischer oder anorganischer Basis, Metallpulver, färbende Agentien wie Farbstoffe und Farbpigmente, wasserbindende Mittel, oberflächenaktive Substanzen, Flammenschutzmittel oder flüssige Streckmittel, wie Substanzen mit einem Siedepunkt von über 150°C, sowie Weichmachungsmittel, wie sie üblicherweise Polymeren wie Polyvinylchlorid zur Härteverringerng zugesetzt werden.

Als anorganische Füllstoffe seien z. B. Schwerspat, Kreide, Gips, Kieserit, Soda, Titandioxid, Quarzsand, Kaolin, Ruß und Mikrogaskugeln genannt. Von den organischen Füllstoffen können z. B. Pulver auf Basis von Polystyrol, Polyvinylchlorid, Harnstoff-Formaldehyd und Polyhydrazodicarbonamid (z. B. aus Hydrazin/Toluylendiisocyanat) eingesetzt werden. Dabei können z. B. das Harnstoff-Formaldehyd-

harz oder das Polyhydrazodicarbonamid direkt in dem für die Gelbildung zu verwendenden Polyol, wie z. B. Polyether, hergestellt worden sein.

Als Kurzfasern kommen z. B. Glasfasern von 0,1 — 1 cm Länge oder Fasern organischer Herkunft, wie z. B. Polyester- oder Polyamidfasern, infrage. Metallpulver, wie z. B. Eisen- oder Kupferpulver, können ebenfalls bei der Gelbildung mitverwendet werden. Um den erfindungsgemäßen Gelen die gewünschte Färbung zu verleihen, können die bei der Einfärbung von Polyurethanen an sich bekannten Farbstoffe oder Farbpigmente auf organischer oder anorganischer Basis verwendet werden, wie z. B. Eisenoxid- oder Chromoxidpigmente, Pigmente auf Phthalocyanin- oder Monoazo-Basis. Das bevorzugte wasserbindende Mittel ist Zeolith. Als oberflächenaktive Substanzen seien z. B. Cellulosepulver, Aktivkohle, Kieselsäurepräparate und Chrysotil-Asbest genannt.

Als Flammenschutzmittel können z. B. Natrium-polymetaphosphate zugesetzt werden. Als flüssige Streckmittel können beispielsweise alkyl-, alkoxy- oder halogensubstituierte aromatische Verbindungen wie Dodecylbenzol, m-Dipropoxylbenzol oder o-Dichlorbenzol, halogenierte aliphatische Verbindungen wie chlorierte Paraffine, organische Carbonate wie Propylencarbonat, Carbonsäureester wie Dioctylphthalat oder Dodecylsulfonsäureester oder organische Phosphorverbindungen, wie Trikresylphosphat, verwendet werden.

Als Weichmachermittel seien beispielsweise Ester von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren mit einwertigen Alkoholen genannt. Beispiele für solche Polycarbonsäuren sind: Bernsteinsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetra- und Hexahydrophthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren. Als einwertige Alkohole kommen verzweigte und unverzweigte aliphatische Alkohole mit 1—20 Kohlenstoffatomen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, die verschiedenen Isomeren des Pentylalkohols, Hexylalkohols, Octylalkohols (z. B. 2-Ethyl-Hexanol), Nonylalkohols, Decylalkohols, Laurylalkohols, Myristylalkohols, Cetylalkohols, Stearylalkohols sowie die natürlich vorkommenden oder durch Hydrierung natürlich vorkommender Carbonsäuren erhältlichen Fett- und Wachsalkohole in Frage. Cycloaliphatische Alkohole sind beispielsweise Cyclohexanol und dessen Homologe. Einsetzbar sind auch aromatische Hydroxylverbindungen wie Phenol, Kresol, Thymol, Carvacrol, Benzylalkohol und Phenylethanol.

Als Weichmachermittel kommen weiter Ester der obengenannten verzweigten und unverzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Alkohole mit Phosphorsäure in Frage. Gegebenenfalls können auch Phosphorsäureester mit halogenierten Alkoholen, z. B. Trichlorethylphosphat, eingesetzt werden. In diesem Fall kann noch eine zusätzliche flammhemmende Ausrüstung der erfindungsgemäßen Gele erzielt werden. Selbstverständlich können auch gemischte Ester der obengenannten Alkohole und Carbonsäuren eingesetzt werden.

Auch sogenannte polymere Weichmacher können verwendet werden. Solche handelsüblichen polymeren Weichmacher sind z. B. Polyester der Adipin-, Sebacin- oder Phthalsäure.

Weiter sind Alkylsulfonsäureester des Phenols, z. B. Paraffinsulfonsäurephenylester, als Weichmachungsmittel verwendbar.

Der Gehalt an Füllstoffen, Streckmitteln und/oder Weichmachungsmittel in den erfindungsgemäß zu verwendenden Gelen kann bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels, betragen.

Die Umsetzung zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polyurethan-Gele erfolgt vorzugsweise bei Raumtemperatur. Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kann jedoch die Reaktionstemperatur bis auf 100°C gesteigert werden. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur ist zwar möglich, aber wenig sinnvoll, da die dann sehr rasch einsetzende Reaktion eine Handhabung der erfindungsgemäßen gelbildenden Masse erschwert, wobei die Gefahr der Bildung von Inhomogenitäten gegeben ist.

Wenn andererseits aus bestimmten Gründen eine nur langsam ablaufende Gelreaktion gewünscht wird, kann die Reaktionstemperatur in beliebiger Weise bis zum Stockpunkt der Reaktionskomponenten gesenkt werden. In den meisten Fällen wird jedoch bei einer Temperatur von 0°C bereits eine genügend langsame Reaktion erzielt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Gele kann auf verschiedene Weise erfolgen.

Man kann nach dem one-shot- oder den Prepolymer-Verfahren arbeiten. Beim one-shot-Verfahren werden alle Komponenten, d. h. Polyole, Di- und/oder Polyisocyanate, Katalysator und gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffe auf einmal zusammengegeben und intensiv miteinander vermischt.

Beim Prepolymer-Verfahren sind zwei Arbeitsweisen möglich. Entweder stellt man zunächst ein Isocyanat-Prepolymer her, indem man einen entsprechenden Anteil der Polyolmenge mit der gesamten, für die Gelbildung vorgesehenen Isocyanatmenge umsetzt, und fügt dann dem erhaltenen Prepolymer die restliche Menge an Polyol sowie gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffen zu und mischt intensiv. Oder man setzt die gesamte, für die Gelbildung vorgesehene Menge an Polyol mit einem Teil der Isocyanatmenge zu einem Hydroxyl-Prepolymer um und mischt anschließend die restliche Menge an Isocyanat zu.

Eine erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Arbeitsweise ist eine Variante aus dem one-shot-Verfahren und dem Hydroxyl-Prepolymer-Verfahren. Hierbei werden das Polyol bzw. Polyolgemisch,

gegebenenfalls die Füll- und Zusatzstoffe, der Katalysator und zwei verschiedene Diisocyanate in einem Schuß zusammengegeben und intensiv vermischt, wobei ein Diisocyanat aromatischer und ein Diisocyanat aliphatischer Basis ist. Man kann davon ausgehen, daß durch die stark unterschiedliche Reaktivität der beiden Diisocyanate zunächst ein Hydroxylpolymer entsteht, das sodann innerhalb von Minuten mit dem anderen Diisocyanat unter Gelbildung reagiert. Es werden Gele mit besonders hoher Zähigkeit erhalten.

Bei diesen Verfahrensweisen kann die Förderung, Dosierung und Mischung der Einzelkomponenten oder Komponentengemischen mit den für den Fachmann in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Vorrichtungen erfolgen.

Für den Fachmann besonders überraschend ist es, daß auch bei relativ niedrigen Isocyanatkennzahlen (z. B. 30) und einer Polyolkomponente mit einheitlich reaktiven OH-Gruppen (so daß keine selektive Reaktion eines Teils der Polyolkomponente mit dem Polyisocyanat zu erwarten ist) Gele mit einer hochmolekularen, vernetzten, in DMF unlöslichen Matrix und nicht bloß durch Urethangruppen modifizierte flüssige Polyole (OH-Präpolymere) erhalten werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Gele sind im ausgehärteten Zustand formbeständige, deformierbar elastische Körper. Die Konsistenz läßt sich durch Wahl der Ausgangskomponenten und deren Einsatzmengen in weiten Grenzen variieren. Bevorzugt werden jedoch solche Gele eingesetzt, die eine weiche, etwas klebrige, gallertartige Konsistenz besitzen. Diese Konsistenz wird mit den beschriebenen Ausgangskomponenten und Einsatzmengen erreicht. Nach Aufhören der deformierenden Kraft gehen die erfindungsgemäß verwendeten Gele in ihren Ausgangszustand zurück.

Die Eigenschaft der erfindungsgemäß verwendeten Gele, unter Druck zu deformieren, macht sie besonders geeignet für ihren Einsatz als Dekubitus verhindernde Polster.

Nach der allgemeingültigen Lehrmeinung in der Medizin wird Dekubitus unter anderem dann hervorgerufen, wenn der Auflagedruck einzelner Körperpartien den kapillaren Druck längere Zeit übersteigt und es dadurch bedingt zu einer Störung im Hautstoffwechsel kommt. Insbesondere bei bettlägerigen und vor allem bei bewegungsunfähigen Patienten wird dieser Zustand bereits nach relativ kurzer Zeit erreicht.

Die erfindungsgemäßen Polster sind nun in der Lage, unter dem Auflagedruck einer darauf liegenden, sitzenden oder stehenden Person sich so zu verformen, daß die entsprechende Körperpartie so umflossen wird, daß der betreffende Körperteil praktisch im kohärenten Dispersionsmittel schwimmt. Auf diese Weise wird der Auflagedruck gleichmäßig über die gesamte Berührungsfläche verteilt und insbesondere an hervorstehenden Körperteilen so weit reduziert, daß die Störung des Hautstoffwechsels wesentlich reduziert wird. Man kann daher die Gefahr von Dekubitus wesentlich verringern, wenn man bettlägerige und bewegungsunfähige Patienten auf die erfindungsgemäßen Gelpolster bettet oder setzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Gele haben eine weiche, etwas klebrige, gallertartige Konsistenz. Zur besseren Handhabbarkeit dieser Gele als Auflagedruck verteilende Polster ist es erforderlich, sie mit einer Umhüllung zu versehen. Die Umhüllung muß dabei so ausgebildet sein, daß sie der Deformationsneigung des Gels unter Druck möglichst geringen Widerstand entgegensetzt.

Erfindungsgemäß können als Umhüllung elastische Folien verwendet werden. Insbesondere haben sich alle Polymerfolien mit gutem zähelastischen Verhalten (gemessen beispielsweise im biaxialen Durchstoßversuch nach DIN 55 373) und hoher Reißdehnung und Reißkraft (gemessen beispielsweise nach DIN 53 455) bewährt.

Solche Folien sind beispielsweise Polyurethanfolien, wie sie z. B. unter dem Handelsnamen Walo-plast® PUR von der Fa. Wolff-Walsrode oder Platon® von der Fa. Plate angeboten werden. Geeignete Folien können auch aus thermoplastischen Polyesterelastomeren, z. B. dem Hytrel® der Fa. DuPont sowie aus auf Styrol und Butadien basierenden Blockcopolymerisaten, gegebenenfalls in Abmischung mit Polyolefinen, hergestellt werden. Geeignete, auf Styrol basierende Blockcopolymere sind beispielsweise die unter dem Handelsnamen Cariflex® von der Fa. Shell angebotenen Produkte. Geeignet sind außerdem Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Blockcopolymere. Solche Blockcopolymere werden z. B. von der Fa. Shell unter dem Handelsnamen Kraton® angeboten. Geeignete Folien sind weiterhin solche aus Ethylen-Vinylacetat-Polymeren, gegebenenfalls im Verbund mit anderen Polymerfolien, sowie dünne Filme aus natürlichen oder synthetischen Kautschukmaterialien. Auch die Verwendung von Folien aus weichgemachtem Polyvinylchlorid ist möglich.

Diese Folien lassen sich thermisch verformen, schweißen oder kleben. Es ist daher besonders einfach, mit Hilfe dieser Techniken aus diesen Folien geeignete Bezüge für die erfindungsgemäßen Gel-Polster herzustellen.

In einer besonderen Ausführungsform können auch Bezüge hergestellt werden, indem auf tiefgezogene Artikel aus diesen Folien eine Deckfolien aufgeschweißt oder aufgeklebt wird oder zwei tiefgezogene Halbschalen aus diesen Folien aneinandergesetzt oder geschweißt werden.

Als besonders geeignet haben sich auch beschichtete elastische textile Flächengebilde, wie Gewebe, Gewirke, Gestricke oder Vliese aus natürlichen oder synthetischen organischen oder anorganischen Fasermaterialien mit elastischem Charakter, mit hoher Reißdehnung und Reißkraft (nach DIN 53 455) erwiesen.

Besonders geeignete Beschichtungen sind elastische Polyurethanbeschichtungen, wie sie z. B. von

der BAYER AG unter der Bezeichnung Impranil® angeboten werden. Es ist jedoch auch möglich, Beschichtungen auf Basis von weichgemachtem Polyvinylchlorid einzusetzen.

Diese beschichteten textilen Flächegebilde lassen sich vernähen, kleben oder schweißen. Es ist daher besonders einfach, mit Hilfe dieser Techniken aus diesen beschichteten textilen Flächegebilden geeignete Bezüge für die erfindungsgemäßen Gel-Polster herzustellen.

Die Umhüllung der erfindungsgemäß verwendeten Gele kann auch erfolgen, indem man ein elastisches Material in flüssiger oder gelöster Form auf die Geloberfläche aufträgt und dort erstarren oder eine andere filmbildende Reaktion eingehen läßt. Als besonders geeignet haben sich hier Beschichtungsmaterialien auf Polyurethanbasis, wie sie beispielsweise von der BAYER AG unter dem Namen Impranil® angeboten werden, erwiesen, die in Lösung oder als Dispersion auf die erfindungsgemäß verwendeten Gele aufgebracht werden und nach Abziehen des Lösungs- bzw. Dispersionsmittels eine geeignete elastische Umhüllung ergeben. Geeignete flexible Umhüllungen werden auch erhalten, wenn man die Gele mit einem ein Polyurethan bildenden Zweikomponentenlack überzieht.

Die Herstellung der Gel-Polster kann auf verschiedene Weise erfolgen. So kann man beispielsweise zunächst das Gel ähnlich der in der deutschen Offenlegungsschrift 2 347 299 beschriebenen Weise in einer Form herstellen und das nach Ausreaktion druckfeste Gel mit einer flexiblen Folie oder einem flexiblen Stoff umhüllen oder lackieren bzw. beschichten. Es ist aber auch möglich, die Gelkomponenten über einen statischen Mischer zu mischen, die Mischung auf ein kontinuierlich arbeitendes Förderband zu geben und dort die Mischung ausreagieren zu lassen. Auf diese Weise werden verhältnismäßig große Gelscheiben erhalten, die in Stücke jeder gewünschten Größe geschnitten werden können, die dann einzeln mit einer Umhüllung versehen bzw. lackiert oder beschichtet werden.

Die Herstellung der Gel-Polster kann aber auch nach einer besonders bevorzugten, sehr einfachen Verfahrensweise erfolgen. Dabei werden die zur Herstellung des Gels erforderlichen Komponenten über einen statischen oder dynamischen Mischer gemischt und die Mischung direkt in einen Bezug aus elastischer, flexibler Folie bzw. elastischem, beschichtetem textilem Flächegebilde gegossen. Nach Zugabe der Mischung wird der Bezug dicht verschlossen und das Polster zur Gelbildung sich selbst überlassen. Gegebenenfalls kann auch das Polster in der Umhüllung während der Gelbildung zwischen zwei planparallelen Platten bzw. in eine geeignete Form gebracht werden, wodurch ein Gel-Polster mit im wesentlichen paralleler Ober- und Unterseite entsteht, bzw. das Gel-Polster eine Gestalt entsprechend der Innenseite der Form annimmt. Je nach Art der Reaktionskomponenten, zugegebenen Katalysatoren und Temperaturführung beträgt die Gelzeit ca. 5 Min. bis ungefähr 24 Stunden.

Diese besonders bevorzugte Verfahrensweise erlaubt die Herstellung von Gel-Polstern beliebiger Größe und Form in einfacher Weise dadurch, daß man die Polsterhüllen in allgemein bekannter Weise in der entsprechenden Form herstellt und mit der gelbildenden Masse füllt. Besonders bevorzugte Formen und Größen sind jedoch quadratische und rechteckige Kissen mit einer Kantenlänge von 30–60 cm sowie rechteckige Polster, die in den Abmessungen einer herkömmlichen Matratze von 80–100 cm Breite und 180–200 cm Länge entsprechen.

Die Dicke der erfindungsgemäßen Gel-Polster kann ebenfalls in weiten Grenzen variiert werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei der Anwendung als Sitzkissen, bei der meist ein quadratisches Kissen mit einer Kantenlänge von 40–60 cm bevorzugt wird, mit einer Dicke von mehr als 2 cm die besten Ergebnisse erzielt werden. Bei der Anwendung als Matratze oder Matratzeinlage kann auch ein Gel-Polster geringerer Dicke verwendet werden, da bei liegenden Personen der Auflagedruck auf eine größere Körperfläche verteilt wird.

Die erfindungsgemäßen Gel-Polster sind in besonderer Weise geeignet, für eine gleichmäßige Druckverteilung im Bereich der Auflagefläche bei sitzenden oder liegenden Personen zu sorgen, wodurch Druckspitzen an Körpervorsprüngen, wie sie beispielsweise bei Polstern aus Schaumstoffen auftreten, weitgehend vermieden werden. Die in den Beispielen angegebenen Druckwerte wurden zwischen den Kreuzbein- bzw. Sitzbeinvorsprüngen eines künstlichen, aus Kunststoff geformten und mit 35 kg belasteten Gesäßes und einem auf einer ebenen, harten Auflage liegenden Gel-Polster bzw. Schaumstoff-Polster gemessen. Die hierbei auftretende Belastung entspricht in etwa derjenigen, die eine sitzende Person auf das Polster ausüben würde. Die Druckwerte sind relative Druckeinheiten, deren Absolutwerte auch noch zusätzlich von der Meßapparatur bestimmt werden. Sie sollen lediglich dazu dienen, die erfindungsgemäßen Gel-Polster mit herkömmlichen Matratzenschaumstoffen zu vergleichen.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung. In den Beispielen sind Mengenangaben als Gewichtsprozente bzw. Gewichtsteile zu verstehen, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

3500 Teile eines Polyethers auf der Basis von Trimethylolpropan mit einer Hydroxylzahl von 56, hergestellt aus 45% Propylenoxid und 55% Ethylenoxid, 700 Teile eines Polyethers auf der Basis von Trimethylolpropan mit einer Hydroxylzahl von 34, hergestellt aus 83% Propylenoxid und 17% Ethylenoxid und 2800 Teile eines Polyethers auf der Basis von Propylenglykol mit einer Hydroxylzahl von 56,

hergestellt aus 100% Propylenoxid, werden bei einer Temperatur von 22°C mittels eines Labormischers mit Rührscheibe zu einer klaren Lösung verrührt. Zu dieser Lösung werden 301 Teile eines Biuretpolyisocyanats mit einem Isocyanatgehalt von 21 Gew.-%, einer mittleren Funktionalität von 3,6 und einem mittleren Molekulargewicht von 700, das durch Biuretisierungsreaktion aus Hexamethylen-diisocyanat hergestellt wurde (Desmodur N® der BAYER AG) unter Rühren zugegeben und gut verteilt. Zu der nun trüben Lösung werden 105 Teile Dibutyl-zinn-dilaurat zugegeben und die Mischung 3 Minuten intensiv vermischt. Die weißlich trübe Lösung wird in eine vorbereitete, quadratische Umhüllung aus Polyurethanfolie der Folienstärke 0,2 mm mit einer Kantenlänge von 45 cm gegossen und die Folienhülle luftdicht verschweißt. Das so vorgefertigte Gel-Polster wird auf eine ebene Unterlage gelegt und zur Gelreaktion sich selbst überlassen, wodurch das Gel-Polster seine mechanische Endfestigkeit erreicht und vollbelastet werden kann. Es ist ein weicher, formbeständiger, unter Druck deformierbarer Körper. Wird die deformierende Kraft aufgehoben, geht das Gel-Polster in seinen Ausgangszustand zurück.

Bei einer Belastung mit einem künstlichen, aus Kunststoff geformten und mit 35 kg belasteten Gesäß wird am Kreuzbein ein Druck von 44 Druckeinheiten (DE) und an den Sitzbeinvorsprüngen ein Druck von 48 DE gemessen.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Ein Schaumstoffpolster aus einem handelsüblichen Polyetherschaumstoff mit einem Raumgewicht nach DIN 53 420 von 35 kg/m³ und einer Stauchhärte (40%) nach DIN 53 571 von 3,3 KPa, wie er üblicherweise für die Herstellung von Polsterelementen und Matratzen verwendet wird, wird mit einer Folienumhüllung aus Polyurethanfolie, wie sie in Beispiel 1 verwendet wird, versehen. Das so umhüllte Polster wird analog Beispiel 1 mit einem künstlichen Gesäß belastet. Dabei wird am Kreuzbein ein Druck von 109 DE und an den Sitzbeinvorsprüngen ein Druck von 34 DE gemessen.

Beispiel 3

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise wird eine gelbildende Mischung hergestellt und analog Beispiel 1 in eine quadratische Umhüllung aus elastischer Folie gegossen. Die Umhüllung wird jedoch anstatt aus Polyurethanfolie aus einer 0,2 mm starken Folie aus einem Polymerblend aus 50 Teilen Polypropylen und 50 Teilen eines Styrol-Butadien-Blockcopolymer gefertigt.

Nachdem die Gelreaktion abgeschlossen ist, wird ein weiches, formbeständiges, unter Druck deformierbares Gel-Polster erhalten, das nach Deformation in seinen Ausgangszustand zurückkehrt, wenn die deformierende Kraft aufgehoben wird.

Das auf diese Weise erhaltene Gel-Polster wird analog Beispiel 1 mit einem künstlichen Gesäß belastet. Dabei wird am Kreuzbein ein Druck von 18 DE und an den Sitzbeinvorsprüngen ein Druck von 19 DE gemessen.

Beispiel 4

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise wird eine gelbildende Mischung hergestellt und analog Beispiel 1 in eine quadratische Umhüllung gegossen. Die Umhüllung wird anstatt aus Polyurethanfolie aus einem mit einer elastischen Polyurethanbeschichtung versehenen elastischen Textil, wie es beispielsweise zur Herstellung von Niederwaren oder Badebekleidung allgemein üblich und bekannt ist, gefertigt.

Nachdem die Gelreaktion abgeschlossen ist, wird ein weiches, formbeständiges, unter Druck deformierbares Gel-Polster erhalten, das nach Deformation in seinen Ausgangszustand zurückkehrt, wenn die deformierende Kraft aufgehoben wird. Das auf diese Weise erhaltene Gel-Polster wird analog Beispiel 1 mit einem künstlichen Gesäß belastet. Dabei wird an dem Kreuzbeinvorsprung ein Druck von 32 DE und an den Sitzbeinvorsprüngen ein Druck von 28 DE gemessen.

Beispiel 5

3500 Teile eines Polyethers auf das Basis von Trimethylolpropan mit einer Hydroxylzahl von 56, hergestellt aus 45% Propylenoxid und 55% Ethylenoxid, 700 Teile eines Polyethers auf der Basis von Trimethylolpropan mit einer Hydroxylzahl von 34, hergestellt aus 83% Propylenoxid und 17% Ethylenoxid, 2800 Teile eines Polyethers auf der Basis von Propylenglykol mit einer Hydroxylzahl von 56, hergestellt aus 100% Propylenoxid, und 35 Teile Dibutyl-zinn-dilaurat werden in einem Rührkessel bei 22°C homogen gemischt. Die Mischung wird mittels einer Zahnradpumpe einem statischen Mischer zugeführt. Aus einem getrennten Vorratsbehälter werden diesem Mischer mittels einer weiteren

Zahnradpumpe gleichzeitig 273 Teile des Biuretpolyisocyanats aus Beispiel 1 so zugeführt, daß zu jeder Zeit das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten gleich ist und dem Verhältnis der Gesamtmengen entspricht.

Die aus dem statischen Mischer ausfließende weißliche trübe Lösung wird in eine quadratische Umhüllung, wie sie in Beispiel 4 beschrieben wurde, gegossen und daraus, wie in Beispiel 1 beschrieben, ein Gel-Polster in Form eines Kissens hergestellt. 5

Nachdem die Gelreaktion abgeschlossen ist, wird ein weiches, formbeständiges, unter Druck deformierbares Gel-Polster erhalten, das nach Deformation in seinen Ausgangszustand zurückkehrt, wenn die deformierende Kraft aufgehoben wird.

Das auf diese Weise erhaltene Gel-Polster wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit einem künstlichen Gesäß belastet. Dabei werden folgende Druckwerte gemessen: Kreuzbeinvorsprung 31 DE; Sitzbeinvorsprünge 23 DE. 10

Beispiel 6

1000 Teile eines Polyethers auf der Basis von Trimethylolpropan mit einer Hydroxylzahl von 36, hergestellt aus 80% Propylenoxid und 20% Ethylenoxid, 50 Teile des Biuretpolyisocyanats aus Beispiel 1 und 15 Teile Dibutyl-zinn-dilaurat werden mit Hilfe eines Laborrührers mit Rührscheibe bei Raumtemperatur innerhalb von 1 Minute intensiv vermischt. Nach 10 Minuten erhält man ein trübes, elastisches, formstabiles Gel, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt. 15 20

Das Gel eignet sich vorzüglich zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gel-Polster.

Beispiel 7

1000 Teile eines Polyethers auf der Basis von Sorbit mit einer Hydroxylzahl von 46, hergestellt aus 100% Propylenoxid, 25 Teile Toluylendiisocyanat (80% 2,4- und 20% 2,6-Isomeres) und 30 Teile Dibutyl-zinndilaurat werden mit Hilfe eines Laborrührers mit einer Rührscheibe bei Raumtemperatur innerhalb von 1 Minute intensiv vermischt. Man erhält ein weiches, elastisches, formstabiles Gel, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt. 25 30

Das Gel eignet sich ebenfalls vorzüglich zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gel-Polster.

Beispiel 8

1000 Teile eines Polyethers gemäß Beispiel 7, 45 Teile 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, das durch Urethanisierungsreaktion mit Tripropylenglykol modifiziert wurde und einen Isocyanatgehalt von 23 Gew.-% aufweist und 30 Teile Dibutyl-zinn-dilaurat werden mit Hilfe eines Laborrührers gemäß Beispiel 7 umgesetzt. Man erhält ein weiches, elastisches, formstabiles Gel, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt. 35 40

Das Gel eignet sich ebenfalls zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gel-Polster.

Beispiel 9

1000 Teile eines Polyethers auf der Basis von Glycerin mit einer Hydroxylzahl von 28, hergestellt aus 40% Propylenoxid und 60% Ethylenoxid werden mit 50 Teilen des Polyisocyanats gemäß Beispiel 8 und 30 Teilen Dibutyl-zinn-dilaurat analog Beispiel 7 zu einem weichen, elastischen, formstabilen Gel, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht verformen läßt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt, umgesetzt. Das Gel ist ebenfalls zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gel-Polster geeignet. 45 50 55

Beispiel 10

Das Beispiel zeigt die erfindungsgemäße Mitverwendung von Weichmachungsmitteln: 490 Teile eines Polyethers auf der Basis von Trimethylolpropan und einer Hydroxylzahl von 56, hergestellt aus 45% Propylenoxid und 55% Ethylenoxid, 480 Teile Dibutyladipat, 30 Teile des Isocyanats gemäß Beispiel 1 und 15 Teile Dibutyl-zinn-dilaurat werden gemäß Beispiel 7 zu einem weichen, elastischen, formstabilen Gel umgesetzt, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt. Das 60 65

Gel kann ebenfalls zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gel-Polster verwendet werden.

Beispiel 11

Das Beispiel zeigt ebenfalls die erfindungsgemäße Mitverwendung von Weichmachungsmitteln. 508 Teile eines Polyethers gemäß Beispiel 10, 450 Teile eines Alkylsulfonsäureesters von Phenol, 27 Teile des Polyisocyanats gemäß Beispiel 1 und 15 Teile Dibutyl-zinn-dilaurat werden gemäß Beispiel 7 zu einem weichen, elastischen, formstabilen Gel umgesetzt, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt und sich ebenfalls zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gel-Polster eignet.

Beispiel 12

484 Teile eines Polyethers gemäß Beispiel 10, 450 Teile Alkylsulfonsäureester von Phenol, 51 Teile des Isocyanats gemäß Beispiel 8 und 15 Teile Dibutyl-zinn-dilaurat werden gemäß Beispiel 7 zu einem weichen, elastischen, formstabilen Gel umgesetzt, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt. Das Gel eignet sich ebenfalls zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gel-Polster.

Patentansprüche

1. Gel-Polster zur Vermeidung von Dekubitus, bestehend aus einem Gel, das mit einer flexiblen, elastischen Umhüllung versehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Gel aus

- (1) 15—62 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), einer hochmolekularen Matrix und
- (2) 85—38 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), eines in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen flüssigen Dispersionsmittels, sowie gegebenenfalls
- (3) 0—100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), an Füll- und/oder Zusatzstoffen, aufgebaut ist, wobei
 - a) die hochmolekulare Matrix ein kovalent vernetztes Polyurethan und
 - b) das flüssige Dispersionsmittel eine oder mehrere Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000 und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112 ist, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen keine Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800 enthält,

wobei das Produkt der Funktionalitäten der polyurethanbildenden Komponenten mindestens 5,2 beträgt und die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 60 liegt.

2. Gel-Polster nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gel aus 20—57 Gew.-% der hochmolekularen Matrix und 80—43 Gew.-% des flüssigen Dispersionsmittels besteht.

3. Gel-Polster nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gel aus 25—47 Gew.-% der hochmolekularen Matrix und 75—53 Gew.-% des flüssigen Dispersionsmittels besteht.

4. Gel-Polster nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die hochmolekulare Matrix des Gels ein Umsetzungsprodukt aus einem oder mehreren Polyisocyanaten und einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000 und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112 ist, wobei das Produkt aus NCO-Funktionalität der Polyisocyanate und OH-Funktionalität der Polyhydroxylverbindungen mindestens 5,2 beträgt.

5. Gel-Polster nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht der Polyhydroxylverbindungen zwischen 1700 und 6000 und ihre OH-Zahl zwischen 28 und 84 liegt und das Produkt der Funktionalitäten mindestens 6,2 beträgt.

6. Gel-Polster nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Dispersionsmittel des Gels eine oder mehrere Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 1700 bis 6000 und einer OH-Zahl von 28—84 ist.

7. Gel-Polster nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung aus einer Polymerfolie oder einem beschichteten Textil besteht.

8. Verfahren zur Herstellung eines Gel-Polsters nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus

- a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,
- b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000, und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112,
- c) gegebenenfalls Katalysatoren für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie

- gegebenenfalls
d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen,

wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist von Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 60 liegt und das Produkt der Funktionalitäten der polyurethanbildenden Komponenten mindestens 5,2 beträgt, gelieren läßt und das Gel in an sich bekannter Weise mit einer flexiblen, elastischen Umhüllung versieht.

9. Verwendung der Gel-Polster nach Anspruch 1 bis 8 als Matratze, Matratzeinlage, Rollstuhlkissen, Automobilsitz bzw. -sitzaufgabe oder als Polsterelement für Polstermöbel.

Claims

1. Gel pad for the prevention of decubitus, consisting of a gel which is provided with a flexible, elastic casing, characterised in that the gel is composed of

- (1) 15—62% by weight, based on the sum of (1) and (2), of a high molecular weight matrix and
- (2) 85—38% by weight, based on the sum of (1) and (2), of a liquid dispersing agent which is firmly bonded in the matrix by secondary valence forces, and, optionally,
- (3) 0—100% by weight, based on the sum of (1) and (2), of fillers and/or additives, wherein
 - a) the high molecular weight matrix is a covalently crosslinked polyurethane and
 - b) the liquid dispersing agent is one or more polyhydroxyl compounds having a molecular weight between 1,000 and 12,000 and an OH number between 20 and 112, the dispersing agent essentially containing no hydroxyl compounds having a molecular weight below 800,

the product of the functionalities of the polyurethane-forming components being at least 5.2 and the isocyanate index being between 15 and 60.

2. Gel pad according to Claim 1, characterised in that the gel consists of 20—57% by weight of the high molecular weight matrix and 80—43% by weight of the liquid dispersing agent.

3. Gel pad according to Claim 1, characterised in that the gel consists of 25—47% by weight of the high molecular weight matrix and 75—53% by weight of the liquid dispersing agent.

4. Gel pad according to Claim 1 to 3, characterised in that the high molecular weight matrix of the gel is a reaction product of one or more polyisocyanates and one or more polyhydroxyl compounds having a molecular weight between 1,000 and 12,000 and an OH number between 20 and 112, the product of the NCO functionality of the polyisocyanates and the OH functionality of the polyhydroxyl compounds being at least 5.2.

5. Gel pad according to Claim 4, characterised in that the molecular weight of the polyhydroxyl compounds is between 1,700 and 6,000 and their OH number is between 28 and 84 and the product of the functionalities is at least 6.2.

6. Gel pad according to Claim 1 to 5, characterised in that the liquid dispersing agent of the gel is one or more polyhydroxyl compounds having a molecular weight of 1,700 to 6,000 and an OH number of 28—84.

7. Gel pad according to Claim 1 to 6, characterised in that the casing consists of a polymer film or a coated textile.

8. Process for the production of a gel pad according to Claim 1 to 7, characterised in that a mixture of

- a) one or more polyisocyanates,
- b) one or more polyhydroxyl compounds having a molecular weight between 1,000 and 12,000, and an OH number between 20 and 112,
- c) if appropriate, catalysts for the reaction between the isocyanate and hydroxyl groups and, optionally,
- d) fillers and additives known per se from polyurethane chemistry,

this mixture being essentially free from hydroxyl compounds having a molecular weight below 800, the isocyanate index being between 15 and 60 and the product of the functionalities of the polyurethane-forming components being at least 5.2, is allowed to gel and the gel is provided with a flexible, elastic casing in a manner known per se.

9. Use of the gel pads according to Claim 1 to 8 as a mattress, mattress insert, wheelchair cushion, motor vehicle seat or motor vehicle seat cushion, or as a padding element for upholstered furniture.

Revendications

1. Capitonnage de gel servant à éviter le décubitus, consistant en un gel équipé d'une enveloppe flexible et élastique et caractérisé en ce que le gel est constitué de:

- (1) 15 à 62% en poids, par rapport à la somme de (1) et (2), d'une gangue macromoléculaire et
 (2) 85 à 38% en poids, par rapport à la somme de (1) et (2), d'un milieu de dispersion liquide fixé solidement par des forces de valences secondaires dans la gangue, et, le cas échéant,
 (3) 0 à 100% en poids, par rapport à la somme de (1) et (2), de matières de charge et/ou additifs, étant précisé que
 a) la gangue macromoléculaire est un polyuréthane réticulé par des liaisons covalentes et
 b) le milieu de dispersion liquide consiste en un ou plusieurs composés polyhydroxylés de poids moléculaire 1000 à 12 000, indice de OH 20 à 112, le milieu de dispersion étant essentiellement exempt de composés hydroxylés de poids moléculaire inférieur à 800,

le produit des fonctionnalités des composants formant le polyuréthane étant d'au moins 5,2 et l'indice d'isocyanate se situant entre 15 et 60.

2. Capitonnage de gel selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gel consiste en 20 à 57% en poids de la gangue macromoléculaire et 80 à 40% en poids du milieu de dispersion liquide.

3. Capitonnage de gel selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gel consiste en 25 à 47% en poids de la gangue macromoléculaire et 75 à 53% en poids du milieu de dispersion liquide.

4. Capitonnage de gel selon la revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la gangue macromoléculaire du gel est un produit de réaction d'un ou plusieurs polyisocyanates et d'un ou plusieurs composés polyhydroxylés de poids moléculaire 1000 à 12 000, indice de OH 20 à 112, le produit de la fonctionnalité en NCO des polyisocyanates et de la fonctionnalité en OH des composés polyhydroxylés étant d'au moins 5,2.

5. Capitonnage de gel selon la revendication 4, caractérisé en ce que le poids moléculaire des composés polyhydroxylés va de 1700 à 6000, leur indice de OH va de 28 à 84 et le produit des fonctionnalités est d'au moins 6,2.

6. Capitonnage de gel selon la revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le milieu de dispersion liquide du gel consiste en un ou plusieurs composés polyhydroxylés de poids moléculaire 1700 à 6000, indice de OH 28 à 84.

7. Capitonnage de gel selon la revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'enveloppe consiste en une feuille de polymère ou en un textile revêtu.

8. Procédé de préparation d'un capitonnage de gel selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on fait gélifier un mélange de:

- a) un ou plusieurs polyisocyanates,
 b) un ou plusieurs composés polyhydroxylés de poids moléculaire 1000 à 12 000, indice de OH 20 à 112,
 c) le cas échéant, des catalyseurs de la réaction entre les groupes isocyanate et les groupes hydroxy, et, le cas échéant
 d) des matières de charge et additifs connus en soi dans la chimie des polyuréthanes,

ce mélange étant essentiellement exempt de composés hydroxylés de poids moléculaire inférieur à 800, l'indice d'isocyanate se situant entre 15 et 60 et le produit des fonctionnalités des composants formant le polyuréthane étant d'au moins 5,2 et on équipe le gel de manière connue en soi d'une enveloppe flexible élastique.

9. Utilisation des capitonnages de gel selon les revendications 1 à 8 en tant que matelas, garnitures de matelas, coussins de chaises roulantes, sièges d'automobiles ou garnitures de sièges ou en tant qu'éléments de capitonnage pour des meubles capitonnés.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 511 570 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
12.03.1997 Patentblatt 1997/11

(51) Int Cl.⁶ C08G 18/66, C08G 18/48,
A47C 27/08

(21) Anmeldenummer: 92106780.7

(22) Anmeldetag: 21.04.1992

(54) Gelmassen, sowie deren Herstellung und Verwendung

Gel compounds, their preparation and use

Gels, leur préparation et leur utilisation

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: 01.05.1991 DE 4114213

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.11.1992 Patentblatt 1992/45

(73) Patentinhaber: BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• Schäpel, Dietmar, Dr.
W-5000 Köln 80 (DE)
• Ebert, Heinz-Dieter
W-5653 Leichlingen 1 (DE)

• Grammes, Hartwig, Ing.-grad.
W-5090 Leverkusen 1 (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 057 838 WO-A-89/07117
FR-A- 2 328 727 US-A- 4 552 944
US-A- 4 722 946

• WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 8947,
Derwent Publications Ltd., London, GB; AN
89-343202 ; & JP-A-102540578

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 511 570 B1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Gelmassen auf der Basis von Polyolen und Polyisocyanaten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Gelmassen und deren Verwendung in druckverteilenden Elementen.

Gelmassen für die Verwendung in druckverteilenden Elementen, z.B. in Polstern für Rollstühle, sind vor allem beschrieben auf der Basis von Polyvinylchlorid, von Polyorganosiloxanen und von Polyurethanen, d.h. Umsetzungsprodukten aus Polyolen und Polyisocyanaten. Besonders vorteilhaft für die gezielte Anpassung der Eigenschaften an den jeweiligen Anwendungszweck haben sich hierbei Gelmassen auf Basis von Polyurethanen erwiesen, wie sie in der EP-A 0 057 838 beschrieben sind.

Solche Polyurethan-Gele, die aus Polyolen mit höherem Molekulargewicht und Polyisocyanaten erhalten werden können, haben den Nachteil, daß die beiden Reaktionskomponenten in voneinander stark abweichenden Mengen gemischt werden müssen. Dadurch muß bei der maschinellen Herstellung der Gele die Dosierung der in verhältnismäßig kleinen Mengen einzusetzenden Polyisocyanat-Komponente sehr genau und mit geringsten Schwankungen erfolgen. Sonst werden Gelmassen mit unterschiedlichen Konsistenzen erhalten. Weiterhin ist es bei derartigen Mischungsverhältnissen kaum möglich, die Komponenten homogen zu vermischen. Dies gilt insbesondere beim Einsatz von sogenannten Hochdruckmaschinen, bei denen die Mischungsdauer nur Sekundenbruchteile beträgt. Schließlich erschweren auch die sehr unterschiedlichen Viskositäten der beiden Reaktionskomponenten ein homogenes Reaktionsgemisch zu erzielen. Nichthomogene Reaktionsgemische führen ebenfalls zu uneinheitlichen Gelmassen.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Polyurethan-Gelmassen ist ihre unter besonderen Belastungen nur begrenzte Strukturfestigkeit, wie sie z.B. in Form von Knick- und Scherbeanspruchungen bei druckverteilenden Gel-Auflagen auf Krankenbetten auftreten.

Es wurden nun verbesserte Gelmassen auf der Basis von Reaktionsprodukten aus Polyolen und Polyisocyanaten gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Polyolkomponente aus einem Gemisch aus

a) einem oder mehreren Polyolen mit Hydroxylzahlen unter 112 und

b) einem oder mehreren Polyolen mit Hydroxylzahlen im Bereich 112 bis 600 besteht,

wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente a) zu Komponente b) zwischen 90:10 und 10:90 liegt, die Isocyanatkennzahl des Reaktionsgemisches im Bereich von 15 bis 59,81 liegt und das Produkt aus Isocyanat-Funktionalität und Funktionalität der Polyolkomponente mindestens 6,15 beträgt.

Die erfindungsgemäße Gelmassen sind im allgemeinen wasserfrei.

Unter Isocyanatkennzahl wird das Äquivalentverhältnis $(\text{NCO}/\text{OH}) \times 100$ verstanden. So bedeutet z.B. eine Isocyanatkennzahl von 15, daß auf eine reaktive OH-Gruppe in den Polyolen 0,15 reaktive NCO-Gruppen im Polyisocyanat oder auf eine reaktive NCO-Gruppe im Polyisocyanat 6,67 reaktive OH-Gruppen in den Polyolen vorliegen. Entsprechend bedeutet eine Isocyanatkennzahl von 70, daß auf eine reaktive OH-Gruppe in den Polyolen 0,7 reaktive NCO-Gruppen im Polyisocyanat oder auf eine reaktive NCO-Gruppe im Polyisocyanat 1,43 reaktive OH-Gruppen im Polyisocyanat vorliegen.

Polyole mit einer Hydroxylzahl kleiner als 112 kann man auch als höhermolekulare Polyole und Polyole mit einer Hydroxylzahl von 112 bis 600 als niedermolekulare Polyole bezeichnen.

Das Gewichtsverhältnis von höhermolekularen Polyolen zu niedermolekularen Polyolen liegt zwischen 90:10 und 10:90. Vorzugsweise liegt es zwischen 85:15 und 50:50.

Erfindungsgemäße Gelmassen können gegebenenfalls zusätzlich aus der Polyurethanchemie an sich bekannte Füll- und/oder Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise in Mengen von insgesamt bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelmasse.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Gelmassen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Mischung aus

a) einem oder mehreren Polyisocyanaten und

b) einer Polyolkomponente, bestehend aus

- einem oder mehreren Polyolen (b1) mit Hydroxylzahlen unter 112 und
- einem oder mehreren Polyolen (b2) mit Hydroxylzahlen im Bereich 112 bis 600 und

c) gegebenenfalls einem Katalysator für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen und

d) gegebenenfalls aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und/oder Zusatzstoffen,

wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente (b1) zu Komponente (b2) zwischen 90:10 und 10:90 liegt, die Isocyanatkennzahl der Mischung im Bereich von 15 bis 59,81 liegt und das Produkt aus Isocyanat-Funktionalität und Funktionalität der Polyolkomponente mindestens 6,15 beträgt, gelieren laßt.

Die eingesetzten Polyole können primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen aufweisen. Im Falle der Verwendung von Gemischen von Polyolen mit primären und sekundären Hydroxylgruppen ist feststellbar, daß bevorzugt die primären Hydroxylgruppen mit der Isocyanatkomponente reagieren. Für den Begriff "Funktionalität der Polyolkomponente" könnten dann eventuell nur die primären Hydroxylgruppen der Polyolkomponente in Betracht gezogen werden. Zur Berechnung der Isocyanatkennzahl im Sinne der vorliegenden Erfindung sind jedoch jeweils die gesamten Hydroxylgruppen der Polyolkomponente heranzuziehen.

Bei der Herstellung erfindungsgemäßer Gelmassen beträgt das Produkt aus Isocyanat-Funktionalität und Funktionalität der Polyolkomponente mindestens 6,15. Vorzugsweise beträgt es mindestens 6,5; insbesondere mindestens 7,5.

Die Polyolkomponente erfüllt neben ihrer Funktion als Aufbaukomponente für die Polyurethanmatrix zusätzlich noch die Rolle eines Dispersionsmittels. Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyolen kann es sich vorzugsweise um in der Polyurethanchemie an sich bekannte, bei 10 bis 60°C flüssige Polyhydroxy-polyester, -polyether, -polythioether, -polyacetale, -polycarbonate, -polyesteramide -polyamide oder -polybutadiene der oben angegebenen Hydroxylzahlenbereiche handeln.

Bei den Polyhydroxy-polyestern kann es sich z.B. um Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren handeln. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureestern von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung des Polyesters verwendet worden sein. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder auch ungesättigt sein.

Als Beispiele für solche Carbonsäuren, deren Anhydride und deren Ester seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren (gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren, z.B. Ölsäure), Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4), -(1,3) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Formit, Methylglykosid, Diethylenglykol, Triethylenglykol, höhere Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, höhere Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und höhere Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen z.B. ϵ -Caprolacton, oder aus Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Bei den Polyhydroxy-polyethern kann es sich z.B. um mindestens zwei, im allgemeinen zwei bis acht, vorzugsweise drei bis sechs Hydroxylgruppen aufweisende Polyether handeln. Solche Polyhydroxy-polyether sind an sich bekannt und können z.B. hergestellt werden durch Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid und/oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren wie BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, beim Einsatz von zwei oder mehr Epoxiden im Gemisch oder nacheinander, an Starterkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3), Propylenglykol-(1,2), Trimethylolpropan, Glycerin, Sorbit, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Ethanolamin oder Ethylendiamin. Auch Saccharosepolyether, wie sie z.B. in der DE-AS 1 176 358 und der DE-AS 1 064 938 beschrieben werden, sowie auf Formit oder Formose gestartete Polyether (siehe DE-OS 2 639 083 und DE-OS 2 737 951), kommen in Frage.

Als Polyole sind auch OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene geeignet.

Bei den Polyhydroxy-polythioethern sind insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren und/oder Aminoalkoholen von Interesse. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten z.B. um Polythiomischether, Polythioetherester oder Polythioetheresteramide.

Als Polyhydroxy-polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dioxyethoxydiphenyldimethylmethan und Hexandiol mit Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale, z.B. Trioxan (siehe DE-OS 1 694 128), lassen sich für die vorliegende Erfindung geeignete Polyacetale herstellen.

Als Polyhydroxy-polycarbonate kommen beispielsweise an sich bekannte Typen in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6), Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraäthy-

lenglykol und/oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können, (siehe DE-AS 1 694 080, DE-AS 1 915 908, DE-AS 2 221 751 und DE-OS 2 605 024).

Bei den Polyhydroxyl-polyesteramiden und -polyamiden kann es sich z.B. um die aus mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und deren Mischung gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate handeln.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl, können in das erfindungsgemäße Verfahren als Polyolkomponente eingesetzt werden.

Weiterhin können als Polyolkomponente gegebenenfalls Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare Polyaddukte, Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige Polyhydroxylverbindungen können z.B. erhalten werden, wenn man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) oder Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in situ in den oben genannten Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen läßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in der DE-AS 1 168 075, DE-AS 1 260 142 und den DE-Offenlegungsschriften 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833, 2 550 862, 2 633 293 und 2 639 254 beschrieben. Es ist auch möglich, hochmolekulare Polyaddukte, Kondensate oder Polymerisate enthaltende Polyhydroxylverbindungen einzusetzen, die erhalten werden, indem man eine wäßrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung vermischt und anschließend aus dem Gemisch das Wasser entfernt (siehe US-PS 3 869 413 und DE-OS 2 550 860).

Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyhydroxylverbindungen, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyetheren (siehe US-Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093 und 3 110 695, sowie DE-AS 1 152 536) oder Polycarbonatpolyolen (siehe DE-PS 1 769 795 und US-PS 3 637 909) erhalten werden können, sind für das erfindungsgemäße Verfahren als Polyolkomponente geeignet. Bei Verwendung von Polyetherpolyolen, die gemäß den DE-Offenlegungsschriften 2 442 101, 2 644 922 und 2 646 141 durch Pfropfpolymerisation mit Vinylphosphonsäureestern sowie gegebenenfalls (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid oder OH-funktionellen (Meth)acrylsäureestern modifiziert wurden, erhält man Gelmassen mit besonders ausgeprägter Flammwidrigkeit.

Erfindungsgemäß einzusetzende Polyolkomponenten sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York-London, Band I, (1962), Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, (1964), Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München (1966), z.B. auf den Seiten 45-71, beschrieben. Selbstverständlich können auch Mischungen der obengenannten Verbindungen, z.B. Mischungen von Polyetheren und Polyestern, eingesetzt werden.

Bevorzugt werden erfindungsgemäß die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polyhydroxypolyether der genannten Art mit 2 bis 8, bevorzugt 3 bis 6 Hydroxylgruppen pro Molekül als Polyolkomponente eingesetzt. Besonders bevorzugt sind dabei, gegebenenfalls als Abmischungskomponente mit anderen Polyetheren, solche, die zumindest endständig Ethylenoxideinheiten und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Der Anteil an Ethylenoxidsequenzen in erfindungsgemäß einzusetzenden Polyetheren beträgt vorzugsweise mindestens 15 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-%.

Für die erfindungsgemäße Herstellung von Gelmassen können als Polyisocyanate z.B. aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und/oder heterocyclische Polyisocyanate eingesetzt werden, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel



in der
n für 2 bis 4, vorzugsweise 2, steht
und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen,
einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen,
einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen,
oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen

bedeutet.

Als Einzelverbindungen dieser Art seien genannt:
Ethylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclo-

Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und z.B. in der GB-PS 874 430 und der GB-PS^{848 671} beschrieben werden, m- und p-Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate (siehe US-PS 3 277 138), Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate (siehe DE-PS 1 092 007, US-PS 3 152 162 und DE-Offenlegungsschriften 2 504 400, 2 537 685 und 2 552 350), Norboman-Diisocyanate (gemäß US-PS 3 492 330), Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate (siehe GB-PS 994 890, BE-PS 761 626 und NL-Patentanmeldung 71 02 524), Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate (siehe US-PS 3 001 973, DE-Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394, DE-OS 1 929 034 und DE-OS 2 004 048), Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate (siehe BE-PS 752 261, US-PS 3 394 164 und US-PS 3 644 457), acylierte Hamstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate (siehe DE-PS 1 230 778), Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate (siehe US-Patentschriften 3 124 605 und 3 201 372 und GB-PS 889 050), durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate (siehe DE-PS 3 654 106), Estergruppen aufweisende Polyisocyanate (siehe GB-Patentschriften 965 474 und 1 072 956, US-PS 3 567 763 und DE-PS 1 231 688), Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen (siehe DE-PS 1 072 385) und polymere Fettsäureester enthaltende Polyisocyanate (siehe US-PS 3 455 883).

Bevorzugte Isocyanate sind z.B. das 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden können und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate.

Der Gehalt an Polyisocyanaten in den erfindungsgemäß für Gelmassen herzustellenden Mischungen beträgt beispielsweise 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyolkomponente und der Polyisocyanate.

Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen (siehe z.B. DE-PS 1 229 290 und US-PS 3 620 984) in Frage, z.B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethylaminomethyl-tetramethyl-disiloxan.

Außerdem sind auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren geeignet. Als organische Zinnverbindungen sind Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, -octoat, -ethylhexoat und Zinn(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutylzinn(IV)-oxid, -chlorid, -acetat, -dilaurat, -maleat oder Dioctylzinnacetat bevorzugt.

Es können auch Gemische verschiedener Katalysatoren verwendet werden.

Die Katalysatoren können z.B. in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ge-

mischtes zur Gelmassen-Herstellung, eingesetzt werden.

Bei den in den erfindungsgemäßen Gelmassen gegebenenfalls enthaltenen, aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Füll- und/oder Zusatzstoffen kann es sich z.B. um anorganische und/oder organische Füllstoffe, färbende Agenzien, wasserbindende Mittel, oberflächenaktive Substanzen, Pflanzenschutzmittel, Streckmittel und/oder Weichmacher handeln.

Anorganische Füllstoffe können z.B. sein: Schwerspat, Kreide, Gips, Kieserit, Soda, Titandioxid, Quarzsand, Kaolin, Ruß, Mikrogaskugeln und Mikrogashohlkugeln. Organische Füllstoffe können z.B. sein: Pulver auf Basis von Polystyrol, Polyvinylchlorid, Harnstoff-Formaldehyd-Massen und/oder Polyhydrazodicarbonamiden (z.B. aus Hydrazin und Toluylendiisocyanat erhaltene). Dabei können z.B. Harnstoff-Formaldehyd-Harze oder Polyhydrazodicarbonamide direkt in einem für die erfindungsgemäße Gelmassen-Herstellung zu verwendenden Polyole hergestellt worden sein. Es können auch Mikroholkugeln organischer Herkunft zugefügt werden.

Anorganische und/oder organische Füllstoffe können auch in Form von Kurzfasern eingesetzt werden. Als Kurzfasern kommen z.B. Glasfasern und/oder Fasern organischer Herkunft, z.B. Polyester- oder Polyamidfasern, infrage. Die Kurzfasern können z.B. 0,01 bis 1 cm lang sein. Anorganische Füllstoffe können auch Metallpulver sein, z.B. Eisen- oder Kupferpulver.

Als färbende Agenzien können erfindungsgemäße Gelmassen z.B. für die Einfärbung von Polyurethanen an sich bekannte Farbstoffe und/oder Farbpigmente auf organischer und/oder anorganischer Basis enthalten, beispielsweise Eisenoxid- und/oder Chromoxidpigmente und Pigmente auf Phthalocyanin- und/oder Monoazo-Basis.

Als wasserbindende Mittel kommen vorzugsweise Zeolithe infrage. Geeignete synthetische Zeolithe sind z.B. unter der Bezeichnung Baylith® im Handel.

Als oberflächenaktive Substanzen seien z.B. Cellulosepulver, Aktivkohle und Kieselsäurepräparate genannt.

Als Flammenschutzmittel können beispielsweise Natrium-polymetaphosphate oder Aminphosphate, z.B. Melaminphosphate zugesetzt werden.

Als Streckmittel kommen insbesondere flüssige, praktisch inerte Substanzen infrage, die einen Siedepunkt von über 150°C (bei Normaldruck) aufweisen. Beispielsweise seien genannt: Alkyl-, alkoxy- und/oder halogensubstituierte aromatische Verbindungen wie Dodecylbenzol, m-Dipropoxybenzol und/oder o-Dichlorbenzol, halogenierte aliphatische Verbindungen wie chlorierte Paraffine, organische Carbonate wie Propylencarbonat, Carbonsäureester wie Diocetylphthalat sowie Dodecylsulfonsäureester und organische Phosphorverbindungen, wie Trikresylphosphat.

Als Weichmacher seien beispielsweise Ester von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Carbonsäuren mit einwertigen Alkoholen genannt. Die Säurekomponente solcher Ester kann sich z.B. herleiten von Bernsteinsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetra- und/oder Hexahydrophthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und/oder dimeren und/oder trimeren Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren. Die Alkoholkomponente solcher Ester kann sich z.B. herleiten von verzweigten und/oder unverzweigten aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, den verschiedenen Isomeren des Pentylalkohols, Hexylalkohols, Octylalkohols (z.B. 2-Ethyl-Hexanol), Nonylalkohols, Decylalkohols, Laurylalkohols, Myristylalkohols, Cetylalkohols, Stearylalkohols und/oder von natürlich vorkommenden oder durch Hydrierung natürlich vorkommender Carbonsäuren erhältlichen Fett- und Wachsalkoholen. Als Alkoholkomponente kommen auch cycloaliphatische und/oder aromatische Hydroxyverbindungen infrage, beispielsweise Cyclohexanol und dessen Homologe, Phenol, Kresol, Thymol, Carvacrol, Benzylalkohol und/oder Phenylethanol.

Als Weichmacher kommen außerdem Ester der obengenannten Alkohole mit Phosphorsäure in Frage. Gegebenenfalls können auch Phosphorsäureester aus halogenierten Alkoholen, wie z.B. Trichlorethylphosphat, eingesetzt werden. Im letzteren Fall kann gleichzeitig mit dem Weichmacher-Effekt ein flammhemmender Effekt erzielt werden. Selbstverständlich können auch gemischte Ester der obengenannten Alkohole und Carbonsäuren eingesetzt werden.

Bei den Weichmachern kann es sich auch um sogenannte polymere Weichmacher handeln, z.B. um Polyester der Adipin-, Sebacin- und/oder Phthalsäure.

Weiter sind auch Alkylsulfonsäureester des Phenols, z.B. Paraffinsulfonsäurephenylester, als Weichmacher verwendbar.

Der Gehalt an Füll- und/oder Zusatzstoffen kann in den erfindungsgemäßen Gelmassen und bei deren Herstellung z.B. insgesamt bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelmasse, betragen.

Bei einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Herstellung von Gelmassen kann Luft oder ein anderes Gas in das Reaktionsgemisch eingepreßt oder eingerührt werden, beispielsweise in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Gelmasse. Die auf diese Weise hergestellten Gelmassen zeichnen sich durch ein geringeres Gewicht aus.

Die erfindungsgemäßen Gelmassen können z.B. als druckverteilende Elemente verwendet werden. Dazu ist es im allgemeinen erforderlich, die Gelmassen mit einer teilweisen, einseitigen oder allseitigen Beschichtung, Abdeckung oder Umhüllung zu versehen.

Bei Anwendungen, bei denen die gezielt einstellbare Haftfähigkeit der Gelmassen genutzt werden soll, z.B. bei

Auflagen auf menschliche oder tierische Körperoberflächen, ist nur eine teilweise oder einseitige Beschichtung oder Abdeckung erforderlich. Dies ist insbesondere bei Abwendungen für den einmaligen Gebrauch der Fall.

Eine allseitige, d.h. vollständige Umhüllung der Gelmasse ist bei vielen Anwendungen aus hygienischen Gründen erforderlich. Um die druckverteilende Wirkung der Gelmassen möglichst weitgehend zu erhalten, ist es vorteilhaft, hierzu elastische, dehnfähige Umhüllungsmaterialien zu verwenden. Hierfür kommen insbesondere elastische Folien infrage, z.B. Polymerfolien mit gutem zähelastischen Verhalten (gemessen beispielsweise im biaxialen Durchstoßversuch nach DIN 55 373) und hoher Reißdehnung und Reißkraft (gemessen beispielsweise nach DIN 53 455).

Solche Folien können beispielsweise Polyurethanfolien sein wie sie unter den Handelsnamen Walopur® von der Fa. Wolff-Walsrode und Platilon® von der Fa. Plate angeboten werden. Geeignete Folien können auch aus thermoplastischen Polyesterelastomeren (z.B. Hytrel® der Fa. DuPont) oder aus auf Styrol und Butadien basierenden Blockcopolymerisaten, gegebenenfalls in Abmischung mit Polyolefinen, hergestellt worden sein. Geeignete auf Styrol basierende Blockcopolymere sind beispielsweise die unter dem Handelsnamen Cariflex® von der Fa. Shell angebotenen Produkte. Geeignet sind außerdem Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Blockcopolymere. Solche Blockcopolymere werden z.B. von der Fa. Shell unter dem Handelsnamen Kraton® angeboten. Geeignete Folien sind weiterhin solche aus Ethylen-Vinylacetat-Polymeren, gegebenenfalls im Verbund mit anderen Polymerfolien, sowie dünne Filme aus natürlichen oder synthetischen Kautschukmaterialien. Auch die Verwendung von Folien aus weichgemachtem Polyvinylchlorid ist möglich.

Diese Folien lassen sich thermisch verformen, schweißen oder kleben. Es ist daher besonders einfach, aus diesen Folien geeignete Hüllen für druckverteilende Elemente herzustellen, die erfindungsgemäße Gelmassen enthalten.

In einer besonderen Ausführungsform können auch Hüllen für erfindungsgemäße Gelmassen erhalten werden, indem auf tiefgezogene Artikel aus den genannten Folien eine Deckfolie aufgeschweißt oder aufgeklebt wird oder zwei tiefgezogene Halbschalen aus diesen Folien aneinandergeklebt oder geschweißt werden.

Geeignet als Hüllen sind auch beschichtete elastische textile Flächengebilde wie Gewebe, Gewirke, Gestricke oder Vliese aus natürlichen oder synthetischen organischen oder anorganischen Fasermaterialien mit elastischem Charakter, die eine hohe Reißdehnung und Reißkraft (nach DIN 53 455) aufweisen. Geeignete Beschichtungen für solche elastischen textilen Flächengebilde sind z.B. elastische Polyurethanbeschichtungen, wie sie z.B. von der BAYER AG unter der Bezeichnung Impranil® angeboten werden. Es sind auch Beschichtungen auf Basis von weichgemachtem Polyvinylchlorid möglich.

Solche beschichteten textilen Flächengebilde lassen sich vernähen, kleben oder schweißen. Es ist daher besonders einfach, aus beschichteten textilen Flächengebilden geeignete Hüllen für die erfindungsgemäßen Gelmassen herzustellen.

Die Umhüllung der erfindungsgemäßen Gelmassen kann auch erfolgen, indem man auf die Oberfläche der Gelmasse ein flüssiges oder gelöstes Material aufträgt, das dort zu einem elastischem Material erstarren oder dort einem anderem filmbildenden Prozeß unterworfen werden kann. Besonders geeignet sind hierfür Beschichtungsmaterialien auf Polyurethanbasis, wie sie beispielsweise von der BAYER AG unter dem Namen Impranil® angeboten werden, die dann in Lösung oder als Dispersion auf eine erfindungsgemäße Gelmasse aufgebracht werden können und nach Entfernung des Lösungs- oder Dispersionsmittels eine geeignete elastische Umhüllung ergeben.

Geeignete flexible Umhüllungen können auch erhalten werden, wenn man die Gelmasse mit einem ein Polyurethan bildenden Zweikomponentenlack überzieht.

Die erfindungsgemäße Herstellung von Gelmassen kann auf verschiedene Weise erfolgen.

Man kann beispielsweise nach dem one-shot- oder den Prepolymer-Verfahren arbeiten. Beim one-shot-Verfahren werden alle Komponenten, z.B. Polyole, Polyisocyanate, gegebenenfalls Katalysator und gegebenenfalls Füll- und/oder Zusatzstoffe auf einmal zusammengegeben und intensiv miteinander vermischt.

Beim Prepolymer-Verfahren sind zwei Arbeitsweise möglich. Entweder stellt man zunächst ein Isocyanat-Prepolymer her, indem man einen Teil der Polyolmenge mit der gesamten, für die Gelbildung vorgesehenen Polyisocyanatmenge umsetzt, und fügt dann dem erhaltenen Prepolymer die restliche Menge an Polyol sowie gegebenenfalls Katalysator, Füll- und/oder Zusatzstoffen zu und mischt intensiv. Man kann auch zunächst die gesamte, für die Gelbildung vorgesehene Menge an Polyol mit einem Teil der Polyisocyanatmenge zu einem Hydroxyl-Prepolymer umsetzen und anschließend die restliche Menge an Isocyanat und die gegebenenfalls einzusetzenden Komponenten zumischen.

Besonders vorteilhaft ist eine Variante des one-shot-Verfahrens in Kombination mit dem Hydroxyl-Prepolymer-Verfahren. Hierbei wird das Polyolgemisch, gegebenenfalls der Katalysator und/oder die Füll- und/oder Zusatzstoffe, und zwei verschiedene Polyisocyanate auf einmal zusammengegeben und intensiv vermischt. Eines der Polyisocyanate ist dabei aromatisch, das andere aliphatisch. Wegen der stark unterschiedlichen Reaktivität dieser beiden Polyisocyanattypen entsteht dann zunächst ein Hydroxylprepolymer aus dem gesamten Polyol und dem reaktiveren Polyisocyanat, das dann im allgemeinen innerhalb weniger Minuten mit dem weniger reaktionsfähigen Polyisocyanat unter Gelbildung reagiert. Hierbei werden Gelmassen mit besonders hohen Zähigkeiten erhalten.

Bei allen diesen Arbeitsweisen kann die Förderung, Dosierung und Mischung von Einzelkomponenten oder Komponentengemischen mit den in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Vorrichtungen erfolgen.

Die Herstellung druckverteilender Elemente, die erfindungsgemäße Gelmassen erhalten, kann auf verschiedene Weise erfolgen. Man kann beispielsweise zunächst die Gelmassen in einer Form herstellen und die nach Ausreaktion druckfeste Gelmasse mit einer flexiblen Folie oder einem flexiblen Stoff umhüllen oder lackieren oder beschichten. Man kann auch nach einer besonders bevorzugten, sehr einfachen Verfahrensweise so vorgehen, daß die zur Herstellung der Gelmasse erforderlichen Komponenten mit einem mechanischen Mischer gemischt und die Mischung direkt in eine Hülle aus elastischer, flexibler Folie oder einem elastischen beschichteten textilen Flächengebilde gegossen wird.

Nach Zugabe der Mischung kann die Hülle dicht verschlossen und die Gelbildung darin sich selbst überlassen werden. Gegebenenfalls kann die Hülle während der Gelbildung zwischen zwei planparallelen Platten oder in eine andere Form gebracht werden. Dann entsteht ein druckverteilendes Element mit im wesentlichen paralleler Ober- und Unterseite oder einer Gestalt entsprechend der Innenseite der verwendeten Form. Je nach Art der Reaktionskomponenten, zugegebenen Katalysatoren und Temperaturführung kann die Zeit bis zur Beendigung der Gelbildung beispielsweise 1 Minute bis 12 Stunden betragen. Die Temperatur der eingesetzten Komponenten liegt vorzugsweise bei 10 bis 60°C.

Diese besonders bevorzugte Verfahrensweise erlaubt die Herstellung von druckverteilenden Elementen beliebiger Größe und Form in einfacher Weise dadurch, daß man die Hüllen in allgemein bekannter Weise in der entsprechenden Form herstellt und mit der gebildeten Masse füllt. Besonders bevorzugte Formen und Größen sind quadratische und rechteckige Kissen mit einer Kantenlänge von beispielsweise 20 bis 60 cm.

Die Dicke der druckverteilenden Elemente kann ebenfalls in weiten Grenzen variiert werden. Bei der Anwendung als Sitzkissen, meist einer quadratischen Form mit einer Kantenlänge von 35 bis 45 cm, werden mit Dicken von mehr als 2 cm die besten Ergebnisse erzielt. Bei der Anwendung als Matratze, Matratzeinlage oder Matratzenauflage können auch druckverteilende Elemente geringerer Dicke vorteilhaft sein.

Bei Anwendungen, bei denen eine erfindungsgemäße selbsthaftende Gelmasse direkt auf der Körperoberfläche von Menschen oder Tieren plaziert wird, sind im allgemeinen Dicken der Gelschichten im Bereich von 1 mm bis 2 cm vorteilhaft.

Die erfindungsgemäßen Gelmassen haben die Eigenschaft, sich unter Druck zu deformieren, dabei den Druck zu verteilen, d.h. Druckspitzen zu erniedrigen, und nach dem Aufhören der deformierenden Kraft in ihren Ausgangszustand zurückzugehen. Diese Eigenschaft bewirkt, daß druckverteilende Elemente, die erfindungsgemäße Gelmassen enthalten, in der Lage sind, sich unter dem Druck einer darauf liegenden oder sitzenden Person so weit zu verformen, um eventuelle Druckwunden zu vermeiden oder vorhandene Wunden im Heilungsprozeß zu fördern.

Druckverteilende Elemente, die erfindungsgemäße Gelmassen enthalten, können in vielfältiger Weise angewendet werden, z.B. als Gel-Polster in orthopädischen Schuhen und Sportschuhen, auf Fahrradsätteln, unter Reitsätteln, auf Rollstühlen und Krankenbetten, auf Sitzflächen, Rückenflächen, Kopflehen und Armlehnen von Sitzmöbeln, Autositzen oder sonstigen Sitzen, auf Operations- oder medizinischen Untersuchungstischen oder in Inkubatoren.

Weiterhin können druckverteilende Elemente, die aus einer erfindungsgemäßen Gelmasse mit einer einseitigen Abdeckung oder Beschichtung bestehen und eine hohe Haftfähigkeit aufweisen, insbesondere auf Körperoberflächen von Menschen und Tieren zur Anwendung kommen, z.B. als Auflagen auf Ellenbogen, Schienbeinen oder Fußoberflächen zur Vermeidung und Verminderung der Auswirkungen von Verletzungen, insbesondere beim Sport; als Auflagen für kosmetische Masken, z.B. Gesichtsmasken; als selbsthaftende Abdeckungen für Verbände im Augen- oder Ohrenbereich zum Zwecke der Befestigung; als Auflagen zur Unterstützungen von erschlafftem Gewebe im Brustbereich; als Abpolsterungen unter Pferdesätteln, an Prothesen oder an Windeln zur Verhinderung von Druckstellen.

Die vorliegende Erfindung stellt Gelmassen zur Verfügung, die sich einfacher als bisher maschinell fertigen lassen und eine höhere Strukturfestigkeit als bisher bekannte Gelmassen aufweisen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

Beispiele

Allgemeines

In den Beispielen wurden die folgenden Polyisocyanate, Polyole und Katalysatoren eingesetzt:

Polyisocyanat 1

Durch Prepolymerisierung mit Tripropylenglykol verflüssigtes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,05 und einem NCO-Gehalt von 23 Gew.-%.

Polyisocyanat 2

Handelsübliches biuretisiertes 1,6-Hexamethyldiisocyanat mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,6, einem NCO-Gehalt von 21 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 700.

Polyisocyanat 3

Durch Phosgenierung von Anilin-Formaldehyd-Kondensaten erhaltenes technisches Polyisocyanatisomerengemisch (2-Kemanteil 90 Gew.-%, Anteil an 2,4-Isomeren, 45 Gew.-%), das mit einem Gemisch niederer Propylenglykole modifiziert ist und einen NCO-Gehalt von 24,5 Gew.-% aufwies.

Polyole 1 bis 4

Bei diesen Polyolen handelte es sich um Polyether-Polyole die durch Anlagerung von Ethylenoxid und Propylenoxid an ein Startermolekül erhalten wurden. Sie sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. TMP steht für Trimethylolpropan.

Polyol Nr.	Propylenoxid Gew.-%	Ethylenoxid Gew.-%	Starter molekül	OH-Zahl	OH- Funktionalität
1	3	97	TMP	250	3
2	18	82	Sorbit	100	6
3	45	55	TMP	56	3
4	83	17	TMP	35	3

Polyol 5

Polyester aus Adipinsäure, Butandiol-1,3 und Butandiol-1,4 mit einer Hydroxylzahl von 54.

5 Katalysator 1

1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan als 33 gew.-%ige Dispersion in Dipropylenglykol.

10 Katalysator 2

Di-n-butylzinn(IV)-dilaurat.

Im folgenden handelt es sich bei Teilen um Gewichtsteile.

15 Beispiel 1

Zu einer Mischung aus 600 Teilen Polyol 1, 1 050 Teilen Polyol 3 und 1 350 Teilen Polyol 4 wurden 420 Teile Polyisocyanat 3 zugegeben und homogen vermischt. Zu dieser Mischung wurden 10 Teile des Katalysators 1 zugefügt und innerhalb von 30 Sekunden durch intensives Rühren gut verteilt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde sofort in eine 40 x 40 cm große Hülle aus Polyurethan-Folie einer Stärke von 0,2 mm gegossen. Die Folienhülle wurde luftdicht verschweißt und sofort auf eine ebene Unterlage gelegt. Die Verfestigung des Reaktionsgemisches zum Gel begann 4 Minuten nach der Zugabe des Katalysators und war nach weiteren 15 Minuten weitgehend abgeschlossen. Das erhaltene Gelkissen hatte eine Dicke von 2 cm. Als druckverteilende Auflage auf Schaumstoff-Sitzen verhindert es Druckwunden bei behinderten Personen, die über lange Zeiträume sitzen müssen.

25 Beispiel 2

Eine Mischung aus 60 Teilen Polyol 1, 105 Teilen Polyol 3 und 135 Teilen Polyol 4 wurde mit 46,8 Teilen Polyisocyanat 3 homogen vermischt. In dieser Mischung wurden 3 Teile Katalysator 1 innerhalb von 30 Sekunden verteilt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde sofort in eine tiefgezogene Schale, die aus 0,15 mm starker Polyurethan-Folie bestand und in einer Stützform lag, gegossen.

Die Verfestigung des Gemisches zum Gel begann 1 Minute nach der Zugabe des Katalysators und war nach einer weiteren Minute weitgehend abgeschlossen. Auf die Oberfläche des Gels wurde eine Polyurethan-Folie aufgelegt und ringsherum mit dem Rand der tiefgezogenen Folienschale verschweißt. Man erhielt ein Gelkissen der Abmessungen 1,5 x 10 x 20 cm. Ein derartiges Gelkissen ist zur Abpolsterung von Ellenbogen und Fersen bei bettlägerigen Patienten geeignet.

35 Beispiel 3

Eine Mischung aus 200 Teilen Polyol 1, 50 Teilen Polyol 2 und 50 Teilen Polyol 3 wurde mit 87,5 Teilen Polyisocyanat 3 homogen vermischt. In dieser Mischung wurden 2,5 Teile Katalysator 1 innerhalb von 30 Sekunden verteilt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde sofort in eine offene Form (Grundfläche 10x10 cm, Höhe 4 cm) gegossen. Die Verfestigung des Gemisches zum Gel begann 60 Sekunden nach der Zugabe des Katalysators und war nach weiteren 30 Sekunden weitgehend abgeschlossen. Man erhielt ein Gel, das in Form kleiner Gelpolster zum Abpolstern von Sportschuhen geeignet ist.

45 Beispiel 4

Eine Mischung aus 200 Teilen Polyol 1, 50 Teilen Polyol 2 und 50 Teilen Polyol 5 wurde mit 105 Teilen Polyisocyanat 3 homogen vermischt. In dieser Mischung wurden 2,5 Teile Katalysator 1 innerhalb von 30 Sekunden verteilt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde sofort in eine tiefgezogene Schale, die aus 0,15 mm starker Polyurethan-Folie bestand und in einer Stützform lag, gegossen. Die Verfestigung des Gemisches zum Gel begann 60 Sekunden nach der Zugabe des Katalysators und war nach weiteren 30 Sekunden weitgehend abgeschlossen. Ein derartiges Gel ist zum Füllen einer Hülle aus Polyurethanfolie (z.B. 200 µm stark) geeignet und kann so eine Gelaufage der Abmessungen 60x60x1,5 cm ergeben, die als Auflage auf Krankenbetten und Operationstischen zur Vermeidung von Druckwunden verwendbar ist.

Beispiel 5

Eine Mischung aus 60 Teilen Polyol 1, 105 Teilen Polyol 3 und 135 Teilen Polyol 4 wurde mit 48 Teilen Polyisocyanat 1 homogen vermischt. In dieser Mischung wurden 1 Teil Katalysator 2 innerhalb von 30 Sekunden verteilt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde sofort in eine tiefgezogene Schale, die aus 0,15 mm starker Polyurethan-Folie bestand und in einer Stützform lag, gegossen. Die Verfestigung des Gemisches zum Gel begann 40 Sekunden nach der Zugabe des Katalysators und war nach weiteren 30 Sekunden weitgehend abgeschlossen. Ein so erhaltenes Gel kann wie das des Beispiels 4 verwendet werden.

Beispiel 6

Eine Mischung aus 20 Teilen Polyol 1 und 80 Teilen Polyol 3 wurde mit 10,5 Teilen Polyisocyanat 2 homogen vermischt. Die erhaltene trübe Emulsion wurde fünf Tage stehen gelassen. Sie erwies sich als lagerstabil. Nach dieser Zeit wurden 2 Teile Katalysator 2 innerhalb von einer Minute in der Emulsion homogen verteilt. Mit der erhaltenen Reaktionsmischung wurde eine offene Form mit den Abmessungen 15x15 cm und einer Höhe von 2 mm randvoll gefüllt. Die Form war mit einer 1 mm starken Folie aus Polytetrafluorethylen ausgekleidet und in einem Trockenschrank auf 80°C vorgewärmt worden. Nach 5 Minuten, gerechnet ab der Zugabe des Katalysators, wurde ein 18x18 cm großes Stück eines elastischen Gewirkes aus Polyamid- und Polyurethanfasern (80:20) mittig aufgelegt. Die Verfestigung zum Gel erfolgte nach weiteren 2 Minuten. Nach einer Aushärtezeit von 15 Minuten bei 80°C und Abkühlung auf Raumtemperatur wurde eine selbsthaftende Auflage erhalten, die Schienbeine und Ellenbogen vor Sportverletzungen schützen kann.

Beispiel 7

a) 160 Teile Polyol 1, 40 Teile Polyol 3 und 64 Teile Polyisocyanat 3 wurden homogen vermischt. Dann wurde 1 Teil Katalysator 1 zugegeben und innerhalb von 20 Sekunden verteilt. Die Verfestigung des Gemisches zum Gel begann eine Minute nach der Zugabe des Katalysators und war nach weiteren 3 Minuten weitgehend abgeschlossen. Man erhielt eine weich-elastische Gelmasse, deren Konsistenz nach der unten beschriebenen Meßmethode bestimmt wurde. Es wurde eine Penetrometerzahl von 77 ermittelt.

Ähnliche Reaktionsmischungen wurden hergestellt und sich verfestigen gelassen, wobei jedoch das Polyisocyanat 3 in geringerer Menge eingesetzt wurde.

b) Beim Einsatz von 63,1 Teilen Polyisocyanat 3 wurde ein weich-elastisches Gel mit einer Penetrometerzahl von 98 erhalten.

Das bedeutet, bei einem erfindungsgemäßen Ansatz aus 265 Teilen Reaktionsgemisch führt eine Fehldosierung von -0,9 Teilen Polyisocyanat zu keiner besonders ausgeprägten Änderung der Konsistenz des erhaltenen Produkts.

c) Beim Einsatz von 60,8 Teilen Polyisocyanat 3 bildete sich eine hochviskose Masse, die eine Penetrometerzahl von 210 aufwies.

Das bedeutet, bei einem erfindungsgemäßen Ansatz aus 265 Teilen Reaktionsgemisch führt erst eine Fehldosierung von -3,2 Teilen Polyisocyanat zu einer stark ausgeprägten Änderung der Konsistenz des erhaltenen Produkts.

Bestimmung der Gelkonsistenz

Die Konsistenz der Gelmassen wurde mit dem Prüfgerät Penetrometer nach DIN und ASTM bestimmt. Es wurde unter folgenden Bedingungen geprüft:

Penetrationskörper:	Halbkugel mit 25 mm Durchmesser
Penetrationsgewicht:	100 g
Penetrationszeit:	10 Sekunden
Temperatur der Gelmassen:	25°C

Auf einer Anzeigevorrichtung wurde die jeweilige Penetrationstiefe in 1/10 mm-Einheiten abgelesen, was die jeweilige Penetrometerzahl ergibt.

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

a) Eine nicht - erfindungsgemäße Gelmasse (hergestellt ohne Verwendung eines Polyols mit einer Hydroxylzahl von größer 112) die eine ähnliche Penetrationszahl wie das Gel aus Beispiel 7 a) aufwies, wurde wie folgt erhalten:

200 Teile Polyol 3 und 18 Teile Polyisocyanat 3 wurden homogen vermischt. Dann wurden 4 Teile Katalysator 1 zugegeben und innerhalb von 30 Sekunden verteilt. Die Verfestigung des Gemisches zum Gel begann eine Minute nach der Zugabe des Katalysators und war nach 12 Stunden weitgehend abgeschlossen. Die erhaltene weich-elastische Gelmasse wies, bestimmt nach der in Beispiel 7 beschriebenen Meßmethode, eine Penetrometerzahl von 79 auf.

b) Die entsprechende Herstellung einer Reaktionsmischung und deren Gelierung, bei der jedoch statt 18 Teilen Polyisocyanat 3 nur 17,1 Teile dieser Komponente eingesetzt wurden, ergab eine hochviskose Masse, die eine Penetrometerzahl von 225 aufwies.

Das bedeutet, bei einem nicht - erfindungsgemäßen Ansatz aus 222 Teilen Reaktionsgemisch führt eine Fehldosierung von -0,9 Teilen Polyisocyanat bereits zu einer stark ausgeprägten Änderung der Konsistenz des erhaltenen Produkts.

Patentansprüche

1. Verbesserte Gelmassen auf Basis von Reaktionsprodukten aus Polyolen und Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente aus einem Gemisch aus

a) einem oder mehreren Polyolen mit Hydroxylzahlen unter 112 und

b) einem oder mehreren Polyolen mit Hydroxylzahlen im Bereich 112 bis 600 besteht,

wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente a) zu Komponente b) zwischen 90:10 und 10:90 liegt, die Isocyanat-Kennzahl des Reaktionsgemisches im Bereich von 15 bis 59,81 liegt und das Produkt aus Isocyanat-Funktionalität und Funktionalität der Polyolkomponente mindestens 6,15 beträgt.

2. Gelmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich aus der Polyurethanchemie bekannte Füll- und/oder Zusatzstoffe in einer Menge von insgesamt bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelmasse, enthalten.

3. Verfahren zur Herstellung von Gelmassen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus

a) einem oder mehreren Polyisocyanaten und

b) einer Polyolkomponente, bestehend aus

- einem oder mehreren Polyolen (b_1) mit Hydroxylzahlen unter 112 und
- einem oder mehreren Polyolen (b_2) mit Hydroxylzahlen im Bereich 112 bis 600 und

c) gegebenenfalls einem Katalysator für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen und

d) gegebenenfalls aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und/oder Zusatzstoffen,

wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente (b_1) zu Komponente (b_2) zwischen 90:10 und 10:90 liegt, die Isocyanat-Kennzahl des Reaktionsgemisches im Bereich von 15 bis 59,81 liegt und das Produkt aus Isocyanat-Funktionalität und Funktionalität der Polyolkomponente mindestens 6,15 beträgt, gelieren läßt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyolkomponente Polyhydroxypolyether mit 2 bis 8 Hydroxylgruppen pro Molekül eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Isocyanate solche der Formel



einsetzt,
in der
n für 2 bis 4 steht und

- 5 Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 18 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15 C-Atomen bedeutet.
- 10 6. Verfahren nach Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches zur Gelmassenherstellung, einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe tertiärer Amine, Silamine, stickstoffhaltiger Basen, Alkalihydroxide, Alkaliphenolate, Hexahydrotriazine und organischen Zinnverbindungen.
- 15 7. Verfahren nach Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelmasse, Füll- und/oder Zusatzstoffe einsetzt, ausgewählt aus der Gruppe anorganischer und organischer Füllstoffe, färbender Agenzien, wasserbindender Mittel, oberflächenaktiven Substanzen, Pflanzenschutzmitteln, Streckmitteln und Weichmachern.
- 20 8. Verwendung der Gelmassen nach Ansprüchen 1 und 2 und/oder hergestellt gemäß Ansprüchen 4 bis 9, gegebenenfalls versehen mit einer Beschichtung, Abdeckung oder Umhüllung, als druckverteilende Elemente.

Claims

- 25 1. Improved gel compositions based on reaction products of polyols and polyisocyanates, characterised in that the polyol component consists of a mixture of
- 30 a) one or more polyols having hydroxyl values of below 112 and
b) one or more polyols having hydroxyl values in the range from 112 to 600,
- wherein the ratio by weight of component a) to component b) is between 90:10 and 10:90, the isocyanate index of the reaction mixture is in the range from 15 to 59.81 and the product of isocyanate functionality and polyol component functionality is at least 6.15.
- 35 2. Gel compositions according to claim 1, characterised in that they additionally contain fillers and/or additives known from polyurethane chemistry in a total quantity of up to 50 wt.%, relative to the total weight of the gel composition.
- 40 3. Process for the production of gel compositions, characterised in that a mixture of
- a) one or more polyisocyanates and
- b) a polyol component consisting of
- 45 - one or more polyols (b₁) having hydroxyl values of below 112 and
- one or more polyols (b₂) having hydroxyl values in the range from 112 to 600 and
- c) optionally a catalyst for the reaction between isocyanate groups and hydroxyl groups and
- 50 d) optionally fillers and/or additives known *per se* from polyurethane chemistry,
- wherein the ratio of component (b₁) to component (b₂) is between 90:10 and 10:90, the isocyanate index of the reaction mixture is in the range from 15 to 59.81 and the product of isocyanate functionality and polyol component functionality is at least 6.15, is allowed to gel.
- 55 4. Process according to claim 3, characterised in that polyhydroxypolyethers having 2 to 8 hydroxyl groups per molecule are used as the polyol component.
5. Process according to claims 3 and 4, characterised in that isocyanates of the formula



are used,
in which

n denotes 2 to 4 and

Q means an aliphatic hydrocarbon residue having 8 to 18 C atoms, a cycloaliphatic hydrocarbon residue having 4 to 15 C atoms, an aromatic hydrocarbon residue having 6 to 15 C atoms or an araliphatic hydrocarbon residue having 8 to 15 C atoms.

6. Process according to claims 3 to 5, characterised in that a catalyst is used in a quantity of 0.1 to 10 wt.%, relative to the total weight of the mixture for production of the gel composition, which catalyst is selected from the group comprising tertiary amines, silamines, bases containing nitrogen, alkali metal hydroxides, alkali metal phenolates, hexahydrotriazines and organotin compounds.

7. Process according to claims 3 to 6, characterised in that fillers and/or additives selected from the group comprising inorganic and organic fillers, colouring agents, water-binding agents, surface-active substances, plant protection agents, extenders and plasticisers are used in a quantity of up to 50 wt.%, relative to the total weight of the gel composition.

8. Use of the gel compositions according to claims 1 and 2 and/or produced according to claims 4 to 6, optionally provided with a coating, covering or envelope, as pressure-distributing elements.

Revendications

1. Matières de gels améliorées à base de produits de réaction de polyols et de polyisocyanates, caractérisées en ce que le constituant de polyol est constitué d'un mélange

- a) d'un ou plusieurs polyols présentant des indices d'hydroxyle inférieurs à 112 et
- b) d'un ou plusieurs polyols présentant des indices d'hydroxyle dans le domaine de 112 à 600,

le rapport massique du constituant a) au constituant b) étant compris entre 90 : 10 et 10 : 90, le nombre caractéristique d'isocyanate du mélange réactionnel se trouvant dans le domaine de 15 à 59,81 et le produit de la fonctionnalité isocyanate et de la fonctionnalité du constituant de polyol étant d'au moins 6,15.

2. Matières de gels selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre des matières additives et/ou de charge connues dans la chimie du polyuréthane dans une quantité allant au total jusqu'à 50 % en poids, rapportés au poids total de la matière de gel.

3. Procédé pour la préparation de matières de gels, caractérisé en ce qu'on laisse gélifier un mélange constitué

- a) d'un ou plusieurs polyisocyanates, et
- b) d'un constituant de polyol constitué

- d'un ou plusieurs polyols (b1) présentant des indices d'hydroxyle inférieurs à 112 et
- d'un ou plusieurs polyols (b2) présentant des indices d'hydroxyle dans le domaine de 112 à 600, et

- c) éventuellement d'un catalyseur pour la réaction entre les groupes isocyanates et hydroxyles, et
- d) éventuellement de matières additives et/ou de charge connues en elles-mêmes dans la chimie du polyuréthane.

le rapport massique du constituant (b1) au constituant (b2) étant compris entre 90 : 10 et 10 : 90, le nombre caractéristique d'isocyanate du mélange réactionnel se trouvant dans le domaine de 15 à 59,81 et le produit de la fonctionnalité isocyanate et de la fonctionnalité du constituant de polyol étant d'au moins 6,15.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on utilise en tant que constituants de polyols des polyhydroxy-polyéthers présentant de 2 à 8 groupes hydroxyles par molécule.
5. Procédé selon les revendications 3 et 4, caractérisé en ce qu'on utilise en tant qu'isocyanates ceux de la formule :



dans laquelle
n est compris entre 2 et 4 et

Q représente un résidu hydrocarboné aliphatique avec de 8 à 18 atomes de carbone, un résidu hydrocarboné cycloaliphatique avec de 4 à 15 atomes de carbone, un résidu hydrocarboné aromatique avec de 6 à 15 atomes de carbone ou un résidu hydrocarboné araliphatique avec de 8 à 15 atomes de carbone.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur dans une quantité de 0,1 à 10 % en poids, rapportés au poids total du mélange pour la préparation de matières de gels, qui est choisi parmi des amines tertiaires, des silaamines, des bases contenant de l'azote, des hydroxydes d'alcalis, des phénolates d'alcalis, des hexahydrotriazines et des composés organiques de l'étain.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce qu'on utilise jusqu'à 50 % en poids, rapportés au poids total de la matière de gel, de matières additives et/ou de charge, choisies parmi des matières de charge inorganiques et organiques, des agents colorants, un agent liant l'eau, des substances tensioactives, des agents phytosanitaires, des diluants et des assouplissants.
8. Utilisation des matières de gels selon les revendications 1 et 2 et/ou préparées selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, éventuellement munies d'un revêtement, d'une couverture ou d'une enveloppe en tant qu'éléments répartissant la compression.